

---

# Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallverwertung: elektrochemische Korrosionserfassung und Modellbildung

---

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Augsburg vorgelegte

Dissertation

von

Dipl.-Phys. Barbara Waldmann

Augsburg, Juli 2007

Tag der mündlichen Prüfung:  
26.9.2007

Erstgutachter: Prof. Dr. S. Horn  
Zweitgutachter: Prof. Dr. F. Haider  
Juli 2007

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Korrosionsproblematik der Müllverbrennung . . . . .	1
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Thermodynamische Grundlagen . . . . .	5
2.2	Korrosion . . . . .	11
2.2.1	Korrosionsformen . . . . .	11
2.2.2	Elektrochemie . . . . .	12
2.3	Korrosion in Müllverbrennungsanlagen . . . . .	15
2.3.1	Ursachen der Korrosion . . . . .	15
2.3.2	Maßnahmen gegen Korrosion . . . . .	22
2.3.3	Methoden zur Korrosionsmessung . . . . .	23
<b>3</b>	<b>Methoden</b>	<b>27</b>
3.1	Korrosionssonde . . . . .	27
3.1.1	Entwicklung . . . . .	27
3.1.2	Funktionsweise . . . . .	31
3.2	Ziel . . . . .	35
3.3	Probenahme . . . . .	38
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>41</b>
4.1	Offline Analysen . . . . .	41
4.1.1	Beläge aus der Anlage . . . . .	41
4.1.2	Analyse der Phasen in Belag und Korrosionsprodukt . . . . .	43
4.1.3	Belag und Korrosionsprodukt auf Überhitzerrohren . . . . .	46

4.1.4	Vergleich von korrodierten Überhitzerrohren mit Sondenkörpern . . . . .	48
4.1.5	Zeitliche Entwicklung des Schichtaufbaus im Korrosionsprodukt auf Sondenkörpern (GKS) . . . . .	50
4.1.6	Zeitentwicklung der chemischen Zusammensetzung des Belags . . . . .	53
4.1.7	Belagsaufbau bei Absenkung der Rohrberflächentemperatur . . . . .	55
4.1.8	Belagsaufbau unter veränderter Rauchgaszusammensetzung . . . . .	58
4.1.9	Nachreaktionen des Korrosionsprodukts und des Belags bei 430°C an Luft . . . . .	61
4.2	Ergebnisse der elektrochemischen Messungen . . . . .	64
4.2.1	Potentiostatische Langzeitmessung . . . . .	66
4.2.2	Ergebnisse von Parallelmessungen mit zwei unabhängigen Sonden . . . . .	68
4.2.3	Messung der Temperaturabhängigkeit des Polarisationswiderstands . . . . .	70
4.2.4	Verhalten des Polarisationswiderstands unter gezielter Variation der Abgaszusammensetzung . . . . .	73
4.2.5	Verhalten des Polarisationswiderstands ohne Chlornachlieferung . . . . .	76
<b>5</b>	<b>Vergleichsmessungen an verschiedenen MVA</b>	<b>79</b>
5.1	MVA mit geringerer Korrosion . . . . .	79
5.2	MVA mit ähnlicher Korrosionsrate . . . . .	82
5.3	MVA mit höherer Korrosionsrate . . . . .	83
<b>6</b>	<b>Modellbildung</b>	<b>91</b>
6.1	Grenzflächen . . . . .	91
6.2	Schichtaufbau . . . . .	98
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>109</b>





Abbildung 1: Eine Möglichkeit der Abfallverwertung: Müllskulpturen auf dem Kölner Domplatz; “Trash People” von HA Schult[36]



# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Korrosionsproblematik der Müllverbrennung

Die trotz Bemühungen zur Müllvermeidung stetig steigende Menge an Abfall konfrontiert unsere Gesellschaft mit dem Problem der Müllbeseitigung. Der kreativen Abfallverwertung, wie sie in Abbildung 1 zu sehen ist, sind durch die große Menge von Abfällen leider Grenzen gesetzt und der Müll muß anderweitig entsorgt werden.

Da der meiste Abfall dort produziert wird, wo auch die Flächen zur Deposition knapp sind, steht nicht zuletzt auch aus ökologischen Gründen mittlerweile die thermische Verwertung als besonders zuverlässiges Verfahren im Vordergrund der Abfallbeseitigung. Während der Abfall früher hauptsächlich aus hygienischen Gründen verbrannt wurde, dient die Verbrennung heute auch zur Energiegewinnung. Dabei wird den Abgasen über ein System von Wärmetauschern Wärme entzogen, die zur Erzeugung von in der Regel überhitztem Wasserdampf genutzt wird.

Ein schwerwiegendes Problem ist dabei die hohe Korrosivität der entstehenden Abgase, die zu einem im Vergleich zu fossilen Brennstoffen extrem hohen Materialabtrag an den metallischen Wärmetauscherrohren führt. Besonders die Korrosion im Bereich der Kesselwände und Überhitzer stellt einen bedeutenden Faktor in der Kostensituation der Mehrheit der Müllverbren-

nungsanlagen (MVA), aber auch Biomasse-Verbrennungsanlagen (BVA) und Ersatzbrennstoff-Verbrennungsanlagen (EVA) dar. Durch eine Reduktion der Korrosion sind einerseits verminderte Aufwendungen für Wartung und Instandhaltung und andererseits kürzere Stillstände während der Revision zu erwarten, wodurch höhere Jahresdurchsätze erreicht werden können.

In der Vergangenheit wurden bereits große Anstrengungen gemacht, die Ursachen von Korrosionsprozessen zu klären um daraus geeignete Gegenmaßnahmen abzuleiten. Obwohl dadurch bereits Verbesserungen der Situation erreicht wurden, sind die genauen Zusammenhänge weitgehend unverstanden. Interessant ist dabei, dass an fast baugleichen Anlagen und bei ähnlicher Müllzusammensetzung ein deutlich unterschiedlicher Korrosionsangriff auftritt [11].

Die Korrosion wird durch den hohen Chloranteil in den Abgasen und Aerosolen verursacht, der mit der Müllzusammensetzung regional und saisonal deutlichen Schwankungen unterliegt. So hat sich zum Beispiel in Deutschland die Müllzusammensetzung seit Inkrafttreten des Deponiegesetzes im Juni 2005 wesentlich geändert. Die Auswirkungen der veränderten Müllzusammensetzung können aber normalerweise nur zeitlich integriert über einen längeren Zeitraum im Zuge einer Revision festgestellt werden, weil nur dann der Zustand der Anlage geprüft werden kann.

Es wird auch versucht durch prozess- und anlagentechnische Änderungen oder durch Zusätze im Abgas die Korrosion zu verringern. Bei diesen Versuchen können bisher die Auswirkungen der Maßnahmen auf das Korrosionsgeschehen ebenfalls erst bei einem Stillstand der Anlage untersucht werden.

Desweiteren bietet die Optimierung der Prozesssteuerung der MVA eine Möglichkeit, die Korrosion zu vermindern. So kann aktuellen Schwankungen der Müllzusammensetzung bzgl. ihrer korrosiven Wirkungen Rechnung getragen, aber auch auf zukünftige Entwicklungen bei der Müllzusammensetzung reagiert werden. Voraussetzung für eine solche Optimierung ist die Kenntnis der Zusammenhänge zwischen den Prozessparametern der MVA und dem Korrosionsangriff. Um solche Zusammenhänge zu erfassen und zu korrelieren, sind zeitlich aufgelöste Messungen des Korrosionsangriffs und der Rauchgas - und Aerosolzusammensetzung bei gleichzeitiger Erfassung

der Prozessparameter der MVA unerlässlich. Deshalb ist es wünschenswert, die Auswirkungen solcher Maßnahmen zur Minimierung der Korrosion zeitnah verfolgen zu können, und auch die Wirkung kurzzeitiger Schwankungen der Müllzusammensetzung hiermit zu kontrollieren.

Die Notwendigkeit das Korrosionsgeschehen zeitlich aufgelöst verfolgen zu können um die oben dargestellten Zusammenhänge zu erforschen, stellt die zentrale Motivation dieser Arbeit dar. Zu diesem Zweck bietet es sich an, eine Sonde zu entwickeln und zu betreiben, die in der Lage ist, mit elektrochemischen Verfahren die Korrosionsrate online zu erfassen. Zusätzlich sollte es möglich sein, Stahlproben aus dem in der Anlage verwendeten Überhitzermaterial ins Abgas einzubringen und unter normalen oder kontrolliert veränderten Betriebsbedingungen korrodieren zu lassen. Ebenso ist eine Temperaturregelung wünschenswert, die es ermöglicht auf der Sonde die gleichen Bedingungen herzustellen wie auf den Überhitzerrohren, so dass eine Übertragbarkeit der Ergebnisse der Sondenmessungen auf die Überhitzerrohre gewährleistet ist.

Wegen der starken Schwankungen denen die Verbrennung in einer MVA unterliegt muß die Sonde so konstruiert sein, dass es einerseits möglich ist elektrochemische Messungen über einen langen Zeitraum durchzuführen, andererseits sollen in verschiedenen zeitlichen Abständen eine Vielzahl von Proben entnommen werden können, um statistisch belastbare Ergebnisse zu erhalten. Das grundlegende Ziel dieser Arbeit ist es, eine zuverlässige online Erfassung aktueller Korrosionsvorgänge in MVA zu ermöglichen und darüberhinaus Materialproben während des Anlagenbetriebs entnehmen zu können, um schließlich aus den daraus gewonnenen Ergebnissen ein schlüssiges Modell der Korrosionsprozesse auf Überhitzerrohren zu entwickeln.



# Kapitel 2

## Grundlagen

### 2.1 Thermodynamische Grundlagen

Das bei der Müllverbrennung entstehende Abgas enthält eine Vielfalt an chemischen Verbindungen in unterschiedlichen Aggregatzuständen. In der Gasphase sind neben Sauerstoff, Stickstoff und  $CO_2$  gasförmige Chloride vorhanden, flüssig oder fest (als Aerosole oder Staubpartikel) findet man eine Vielzahl von Oxiden und auskondensierten Phasen. Je nach Temperatur reagieren die verschiedenen Phasen untereinander und gehen dabei neue Verbindungen ein. Um aus dieser Vielzahl von Möglichkeiten, die für die Korrosion an den Wärmetauschern verantwortlichen Verbindungen zu identifizieren, ist es zusätzlich zu den chemischen Analysen der Beläge hilfreich, durch thermodynamische Rechnungen die wahrscheinlichsten Reaktionen unter den jeweiligen Randbedingungen zu bestimmen. Mit Hilfe spezieller Software ist es mit vertretbarem Aufwand möglich, aufgestellte Hypothesen unter thermodynamischen Gesichtspunkten zu bewerten.

Diese Berechnungen legen die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts der Gesamtheit aller Reaktanden in allen Aggregatzuständen zugrunde, d.h. die Reaktionskinetik bleibt unberücksichtigt, wie z.B. katalytische Reaktionen oder eine geringere Verfügbarkeit von Reaktionspartnern, die eventuell aus Reaktionen resultiert, die nur an der Oberfläche ablaufen. In dieser Arbeit wurden thermodynamische Rechnungen durchgeführt, um die Entstehung der gefundenen Phasen zu erklären und auch um Modelle

zur Entstehungsgeschichte derselben zu untermauern. Obwohl diese Rechnungen von thermodynamischen Gleichgewichtszuständen ausgehen, sind sie bekanntermaßen geeignet, lokale Gleichgewichte an Phasengrenzen hinreichend genau zu beschreiben, weil in diesem Fall nur die Konzentrationen an der Grenzschicht im Gleichgewicht sein müssen [23].

Bei gegebener Temperatur und Druck stellt sich im thermodynamischen Gleichgewicht ein Minimum der freien Enthalpie  $G$  ein.

$$G = U - TS + pV + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} N_i^{\alpha} \quad (2.1)$$

Wobei  $\frac{\partial G}{\partial N_i^{\alpha}} = \mu_i^{\alpha}$  das chemische Potential der  $i$ -ten Komponente in der Phase  $\alpha$ ,  $U$  die innere Energie des Systems,  $T$  die Temperatur,  $S$  die Entropie ist.  $p$  und  $V$  sind Druck und Volumen. Für ein System mit  $i$  Komponenten und den Phasen  $\alpha$  ergibt sich daraus für die Änderung der Enthalpie  $dG$ :

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dN_i^{\alpha} \quad (2.2)$$

Wenn Druck, Temperatur und die Gesamtzahl  $N_i$  der einzelnen Spezies  $i$  konstant sind, d.h.

$$\sum_{\alpha} N_i^{\alpha} = \text{const.} \Rightarrow \sum_{\alpha} dN_i^{\alpha} = 0 \quad (2.3)$$

erhält man mittels der Methode der Lagrange-Multiplikatoren  $\lambda_i$  aus Gleichung 2.2:

$$0 = \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dN_i^{\alpha} - \lambda_i \sum_{\alpha} dN_i^{\alpha} \quad (2.4)$$

Für die chemischen Potentiale  $\mu_i^{\alpha}$  läßt sich daraus folgende Gleichgewichtsbedingung ableiten:

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} \quad \forall \alpha \text{ und } \beta \quad (2.5)$$

Das heißt, dass im chemischen Gleichgewicht das chemische Potential  $\mu_i$  für jede Komponente  $i$  in allen Phasen  $\alpha$  gleich sein muß.



Betrachtet man nicht die gesamte freie Enthalpie  $G$ , sondern die freie Enthalpie pro Atom  $g^\alpha$ , also die freie Enthalpiedichte  $g^\alpha$  mit

$$g^\alpha = \frac{G^\alpha}{\sum_i N_i^\alpha} \quad (2.6)$$

als Funktion des Molenbruchs  $\nu_i$

$$\nu_i = \frac{N_i^\alpha}{\sum_i N_i^\alpha}$$

und berechnet daraus das chemische Potential, erhält man:

$$\mu_i^\alpha = \frac{\partial G^\alpha}{\partial N_i^\alpha} = g^\alpha + (1 - \nu_i) \frac{\partial g^\alpha}{\partial \nu_i} \quad (2.7)$$

Bei einer Auftragung von  $g^\alpha(\nu_j)$  ist das chemische Potential der Komponente  $i$  in der Phase  $\alpha$   $\mu_i^\alpha$  gegeben durch den Achsenabschnitt der Tangente an  $g^\alpha(\nu_j)$  an der linken und  $\mu_j^\alpha$  durch den Achsenabschnitt an der rechten Ordinate. In Abbildung 2.1 ist das am Beispiel eines Systems mit zwei Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  und zwei Komponenten A und B dargestellt [17].

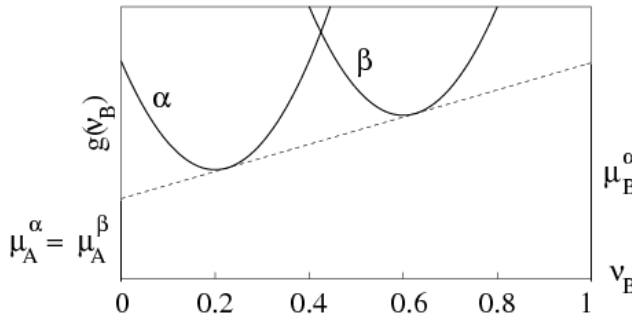


Abbildung 2.1: Die freie Enthalpiedichte der Phasen  $\alpha$  und  $\beta$   $g_\alpha(\nu_B)$  und  $g_\beta(\nu_B)$  über der Konzentration  $\nu_B$ ;  $\mu_A^{\alpha,\beta}$  und  $\mu_B^{\alpha,\beta}$  sind durch den Achsenabschnitt links bzw. rechts bestimmt [17].

Wegen Gleichung 2.5 muß gelten:

$$\begin{aligned} \mu_A^\alpha &= \mu_A^\beta \\ \mu_B^\alpha &= \mu_B^\beta \end{aligned}$$

Die Doppeltangente (Abbildung 2.1) berührt  $g^\alpha(\nu_B)$  und  $g^\beta(\nu_B)$  bei der maximalen Konzentration  $\nu_B$  für die im Gleichgewicht die jeweilige Phase als reine Phase existiert. Zwischen den beiden Berührungspunkten koexistieren beide Phasen.

Aus der Gleichgewichtsbedingung für die chemischen Potentiale läßt sich auch die Gibbssche Phasenregel ableiten. Für  $n$  Phasen und  $i$  Komponenten können  $n(i - 1)$  Konzentrationen und die Temperatur gewählt werden, d.h. es gibt  $n(i - 1) + 1$  Freiheitsgrade  $f$ , ausserdem erhält man  $i(n - 1)$  Zwangsbedingungen, so dass die Gesamtzahl der Freiheitsgrade

$$f = n(i - 1) + 1 - i(n - 1) = i - n + 1 \quad (2.8)$$

beträgt. Falls Druck und Temperatur variiert werden, wie zum Beispiel beim Gleichgewicht mit einer Gasphase gilt:

$$f = i - n + 2$$

Aus der Tangenten- und der Gibbsschen Phasenregel ergibt sich die Topologie von Phasendiagrammen.

Phasendiagramme für Systeme mit mehr als zwei Komponenten lassen sich auf analoge Weise erstellen, jedoch mit Tangentialflächen anstatt der gemeinsamen Tangenten.

Für drei Komponenten z.B. könnte ein dreidimensionales Phasendiagramm erstellt werden, das jedoch unübersichtlich wäre. Deswegen werden meistens isotherme Schnitte oder Projektionen betrachtet. Solche isothermen Schnitte sind z.B. ternäre Phasendiagramme in denen die Konzentrationsebene ein Dreieck ist (Abbildung 2.2).

Bei mehrkomponentigen Systemen ist nicht nur die Übersichtlichkeit der Darstellung, sondern auch das Fehlen experimenteller Daten ein Problem bei der Erstellung von Phasendiagrammen. Deswegen wurde eine Vielzahl von Modellen entwickelt um z.B. durch Interpolation aus experimentellen Daten Phasendiagramme für komplexere Systeme abzuleiten. Eine Möglichkeit zur numerischen Berechnung thermodynamischer Funktionen ist die sog. CALPHAD Methode. Dort werden mehrere Modelle verwendet um die Abhängigkeit der freien Enthalpie von Temperatur, Druck und Konzentration zu be-

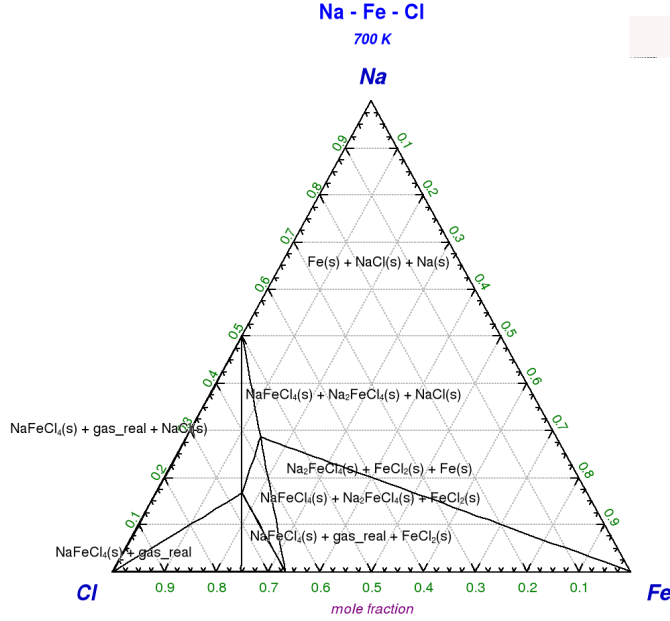


Abbildung 2.2:  
ternäres Phasendiagramm für  $Fe$ ,  $Na$  und  $Cl$  bei 700K  
Anhand des Phasendiagramms können die Reaktionen von  $Na$  und  $Cl$  mit  $Fe$  z.B. an der Stahloberfläche nachvollzogen werden.

schreiben.  $G$  kann dann wie folgt in Einzelterme aufgeteilt werden[23]:

$$g^\alpha = g_T^\alpha(T, \nu_i) + g_p^\alpha(p, T, \nu_i) + g_m^\alpha(T_C, \beta_0, T, \nu_i) \quad (2.9)$$

Wobei in  $g_T^\alpha(T, \nu_i)$  die Beiträge von Temperatur und Konzentration zu  $g$  beinhaltet sind,  $g_p^\alpha(p, T, \nu_i)$  enthält die Druckabhängigkeit, und für Systeme mit magnetischen Eigenschaften werden die daraus resultierenden Abhängigkeiten in  $g_m^\alpha(T_C, \beta_0, T, \nu_i)$  berücksichtigt.  $T_C$  ist die Curie Temperatur und  $\beta_0$  das mittlere magnetische Moment pro Atom. Die Tempertaurabhängigkeit wird meistens wie folgt beschrieben:

$$g^\alpha = a + b \cdot T + c \cdot T \cdot \ln(T) + \sum_n d_n \cdot T^n \quad (2.10)$$

$a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $d_n$  sind Koeffizienten,  $n$  sind ganze Zahlen. Die Konzentrationsabhängigkeit von  $g^\alpha$  wird normalerweise in drei Beiträge aufgeteilt:

$$g^\alpha = g^0 + g^{ideal} + g^{xs} \quad (2.11)$$

$g^0$  beschreibt eine mechanische Mischung der einzelnen Phasenbestandteile,  $g^{ideal}$  geht vom Modell der idealen Lösung aus und  $g^{xs}$  ist der sogenannte

excess Term. Die Druckabhängigkeit wird für Festkörper normalerweise vernachlässigt. Ausgehend von diesem Modell gibt es eine Vielzahl von Variationen um eine optimale Anpassung an die Besonderheiten einzelner Systeme zu erreichen[23].

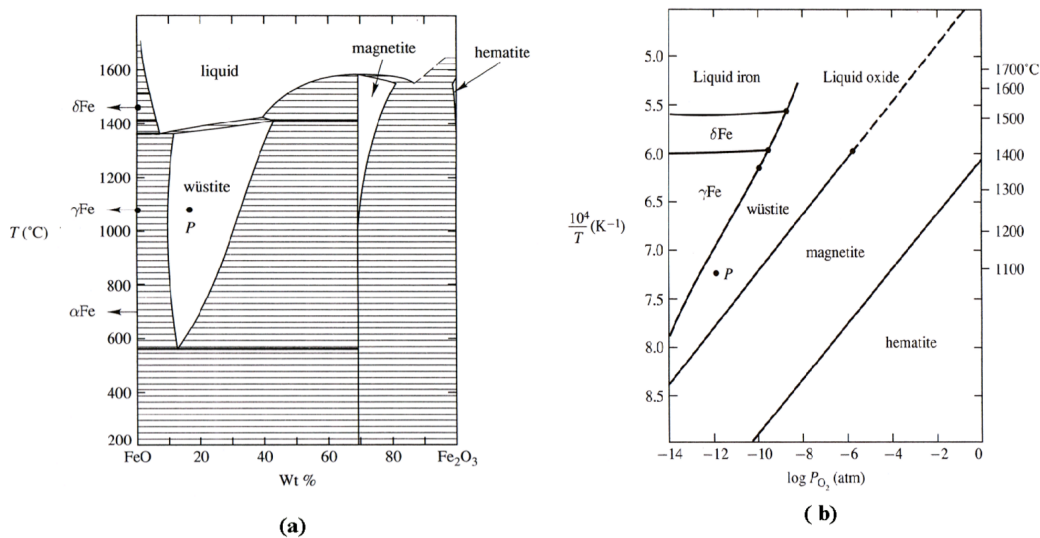


Abbildung 2.3: Vergleich eines Phasendiagramms (a) mit dem entsprechenden Stabilitätsdiagramm (b) des Systems Fe-O[8]

Wählt man in der Darstellung des Existenzbereichs der einzelnen Phasen nicht die Konzentration der Komponenten als Achse sondern das chemische Potential, verschwinden die Koexistenzbereiche, denn hier ist das chemische Potential konstant. Der Vorteil dieser Darstellung ist, dass für Komponenten, die als Element gasförmig sind, im thermodynamischen Gleichgewicht das chemische Potential in den festen Phasen gleich ist dem des Gases. Das chemische Potential (idealer) Gase ist aber einfach

$$\mu = \mu_0 + k_B T \ln p,$$

wobei  $p$  der Partialdruck des Gases in der Gasatmosphäre ist. Diese Art der Darstellung wird als Stabilitätsdiagramm (engl. predominance diagram) bezeichnet (siehe Abbildung 2.3 (b)).

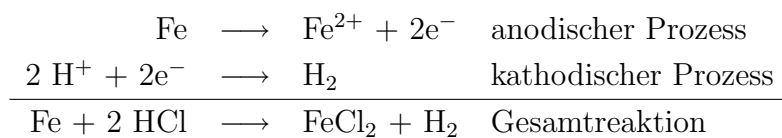
Die in Abschnitt 6.1 dargestellten Phasendiagramme und Stabilitätsdiagramme wurden mit dem Programm FactSage unter Verwendung der oben beschriebenen Methode berechnet.

## 2.2 Korrosion

In der Literatur gibt es keine einheitliche Definition von Korrosion. Im Folgenden wird Korrosion als Zerstörung metallischer Werkstoffe, im Speziellen von Stahl, durch chemischen bzw. elektrochemischen Angriff verstanden.

Es werden im Allgemeinen zwei Arten von Korrosion unterschieden: Zum einen die Korrosion bei niedrigen Temperaturen, in wässrigen Elektrolyten und zum anderen die Hochtemperaturkorrosion in der Gasphase bzw. mit schmelzflüssigen oder festen Elektrolyten.

Korrosionsvorgänge sind elektrochemische Phasengrenzprozesse, die aus zwei gleichzeitig ablaufenden Teilprozessen bestehen: Einerseits eine anodische Reaktion, bei der Kationen aus dem Metall in den Elektrolyten übergehen und dabei Elektronen im Metall zurücklassen, zum anderen eine kathodische Teilreaktion, bei der Elektronen aus der Metalloberfläche entnommen werden. Ein Beispiel für die zwei verschiedenen Prozesse wird im folgenden anhand der Reaktion von Fe mit HCl erläutert:



### 2.2.1 Korrosionsformen

Das Erscheinungsbild von Korrosionsschäden kann je nach Material und Korrosionsmedium ganz unterschiedlich sein. Dabei werden verschiedene Korrosionsformen unterschieden von denen im Folgenden einige beschrieben sind:

- Flächenkorrosion: Die Oberfläche des Materials wird gleichmäßig angegriffen und es findet ein flächiger Materialabtrag statt (hauptsächlich trockene Korrosion bei chemisch homogenen Materialien)

- Mulden und Lochkorrosion: Es findet ein lokal begrenzter Materialabtrag statt, der z.B. durch inhomogene Verteilung der Elemente bei Legierungen zustande kommt. Bei der Muldenkorrosion ist der Muldendurchmesser größer als die Muldentiefe. Bei der Lochkorrosion ist das Verhältnis umgekehrt.
- Spaltkorrosion: Tritt auf, wenn sich in einem Spalt Elektrolyt sammelt, in dem Konzentrationsunterschiede (etwa zwischen der der Atmosphäre zugewandten und der Unterseite) bestehen. Hierdurch kann sich ein Lokalelement (Konzentrationselement) ausbilden.
- Kontaktkorrosion: Kann durch Kontakt zweier Metalle entstehen, die durch einen Elektrolyten leitend verbunden sind. Das unedlere der beiden Metalle bildet dabei die Anode und es findet dort ein Materialabtrag statt.
- interkristalline Korrosion: Korrosion, die entlang der Korngrenzen fortschreitet. Kommt hauptsächlich bei austenitischen Stählen vor und wird dort durch Carbidausscheidungen an den Korngrenzen begünstigt.
- Spannungsrißkorrosion: In bereits vorhandenen Spalten und Rissen kann das chemische Potential des Metalls erheblich höher sein und so die Materialauflösung erleichtern. Zusammen mit einer mechanischen Belastung führt das zu einer beschleunigten Korrosion.

Die in dieser Arbeit untersuchten korrodierten Werkstücke und Materialproben zeigten hauptsächlich Flächen- und Muldenkorrosion vereinzelt auch Lochkorrosion.

### 2.2.2 Elektrochemie

Befindet sich ein Material in einer Umgebung, mit der Reaktionen stattfinden können, laufen diese so lange ab, bis sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat, d.h. das chemische Potential jeder Komponente in allen Phasen gleich ist. Im Falle von Korrosionsprozessen kann der Prozess nicht bis zum Erreichen des chemischen Gleichgewichts ablaufen, da sich durch die

Auslösung von Ionen aus dem Material eine Potentialdifferenz an der Reaktionsgrenzschicht ausbildet, so dass der Vorgang irgendwann zum Stillstand kommt. Diese zwischen Elektrode und Elektrolyt entstandene Potentialdifferenz muß bei der Aufstellung der Gleichgewichtsbedingung berücksichtigt werden. Das daraus resultierende elektrochemische Potential  $\mu^*$  lautet folgendermaßen:

$$\mu^* = \mu_i + z_i F \phi = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \phi \quad (2.12)$$

Dabei ist  $z_i$  die Ionenladungszahl der Komponente i,  $a_i$  deren Aktivität,  $F$  die Faradaykonstante und  $\phi$  das Potential im Inneren des Elektrolyten. Legt man als Bezugspunkt ein festes Potential (Normal-Wasserstoffelektrode) fest, ergibt sich das Gleichgewichtspotential aus der sogenannten Nernstschen Gleichung[16]:

$$\phi_0 = \phi_{00} + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}} \quad (2.13)$$

$\phi_{00}$  ist dann das Potential relativ zum Bezugspunkt (Standardpotential). Sowohl die anodische als auch die kathodische Reaktion führen zu einem Stromfluß. Bezogen auf die Elektrodenoberfläche werden die Stromdichten der beiden Teilreaktionen betrachtet.  $j_D^+$  bzw.  $j_D^-$  sind die Stromdichten der anodischen bzw. kathodischen Teilreaktion. Das Elektrodengleichgewicht ( $\phi = \phi_0$ ) entspricht dem gleich schnellen Ablauf sowohl der anodischen als auch der kathodischen Teilreaktion, d.h. dass die Stromdichten beider Prozesse gleich groß sind und kein Nettostromfluß existiert.  $\phi_0$  wird auch als freies Korrosionspotential bezeichnet. Bei Anlegen einer äußeren Spannung (Polarisationsspannung) verschiebt sich der Verlauf des Elektrodenpotentials. Dadurch ändert sich der Energiezustand der geladenen Teilchen und somit auch die freie Aktivierungsenthalpie der elektrochemischen Reaktion, d.h. je nach angelegter Spannung kann ein Teilprozess gehemmt oder verstärkt werden. Bei Anlegen einer Überspannung  $\eta$ , wobei  $\eta$  die Differenz zwischen Gleichgewichtsspannung und angelegter Spannung ist, ergibt sich folgende Beziehung für die beiden Teilstromdichten [16]:

$$j_D^-(\eta) = -j_0 \exp \left[ -\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta_D \right] \quad (2.14)$$

$$j_D^+(\eta) = j_0 \exp \left[ \frac{\alpha zF}{RT} \eta_D \right] \quad (2.15)$$

Aus der Überlagerung der beiden Teilstromdichten erhält man die “Butler-Volmer-Gleichung”:

$$j_D = j_D^+ + j_D^- = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha z F}{RT} \eta_D \right] - \exp \left[ -\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta_D \right] \right\} \quad (2.16)$$

$\alpha$  wird Durchtrittsfaktor genannt und ist der Anteil der anodischen Teilstromdichte an der Gesamtstromdichte, wobei  $0 < \alpha < 1$  gilt. Für große Überspannungen  $|\eta_D| \ll \frac{RT}{zF}$  kann jeweils die Gegenreaktion vernachlässigt werden.

Für hinreichend kleine Überspannungen kann die Austauschstromdichte  $j_0$  aus einer Reihenentwicklung von  $j_D$  berechnet werden. Es ergibt sich für  $j_D$

$$j_D = j_0 \frac{zF}{RT} \eta_D \quad (2.17)$$

Dabei wird die Größe

$$R_D = \frac{RT}{zF j_0} = \frac{d\eta_D}{dj_D}$$

als Durchtritts- oder Polarisationswiderstand bezeichnet. Der Kehrwert des Durchtrittswiderstands, der sog. Leitwert wird in den Messungen später zur Berechnung der Korrosionsrate herangezogen, da er direkt aus den Messgrößen ermittelt werden kann. Der Zusammenhang zwischen dem Leitwert und der Korrosionsrate ist durch das Faradaysche Gesetz gegeben:

$$j_0 = \frac{m}{M} |z| F \frac{1}{t} \implies \frac{dm}{dt} = \frac{j_0 M}{|z| F} \equiv r \quad (2.18)$$

Hier ist  $m$  die umgesetzte Masse des Metalls und  $M$  die molare Masse,  $r$  ist dann der Massenabtrag pro Zeit, also die Korrosionsrate.

Ein Elektrodenpotential kann sich nur ausbilden, wenn ein Ungleichgewicht zwischen Kationen- und Anionentransport besteht, und wenn gleichzeitig kein Ladungsausgleich durch elektronischen Transport erfolgt. In Oxiden (und vermutlich auch in Chloriden) sind meist die kleineren Metallionen beweglicher als die großen Anionen, z.B. Sauerstoff- oder Chlorionen, so dass ein Transport positiver Ladungen vom Metall durch das Oxid nach außen stattfindet. Dieser Strom müsste durch einen Elektronenfluß ausgeglichen werden. Falls dies wegen schlechter Elektronenleitfähigkeit des Oxids nicht



möglich ist, bildet sich eine Raumladung aus, die den weiteren Transport von Metallionen verhindert und so die Oxidation stoppt.

Am Ionentransport können folgende Defekte beteiligt sein:

- |                   |      |                                    |
|-------------------|------|------------------------------------|
| Metallüberschuss: | (I)  | auf Zwischengitterplätzen          |
|                   | (II) | als Anionenfehlstellen             |
| Anionenüberschuß: | (I)  | auf Zwischengitterplätzen (selten) |
|                   | (II) | Kationenfehlstellen                |

Meistens wird ein Metallionenüberschuß durch Elektronen im Leitungsband ausgeglichen, während ein Kationenmangel Löcher im Valenzband verursacht. Bei Abweichungen von der idealen Stöchiometrie (mit entsprechender Erhöhung der Defektkonzentration und damit des Ionentransports) kann sich daher die Elektronenleitfähigkeit stark ändern.

## 2.3 Korrosion in Müllverbrennungsanlagen

In der Vergangenheit wurden die Korrosionsmechanismen bereits ausführlich untersucht und deren Abhängigkeit von Prozessparametern sowie die modellhafte Beschreibung kontrovers diskutiert. Deshalb soll im Folgenden noch einmal der zu Beginn der Arbeit aktuelle Wissensstand (teils mit Verweis auf Ergebnisse dieser Arbeit) dargestellt werden. Die relevanten Korrosionsmechanismen für die abgasseitige Korrosion in MVAs sind vielfältig. Die häufigsten Korrosionserscheinungen sind Flächenkorrosion, lokale Korrosion, Erosionskorrosion und Spannungsrisskorrosion. Zu Einzelheiten sei auf Lehrbücher der Korrosion [35], [27], sowie einen ausführlichen Bericht über den Stand der Forschung zur abgasseitigen Korrosion in MVA des Forschungszentrums Karlsruhe verwiesen[34].

### 2.3.1 Ursachen der Korrosion

Im Allgemeinen können, je nach Anlagenkonzept, folgende drei Haupt-Korrosionszonen in MVA ausgemacht werden (siehe Abbildung 2.4):

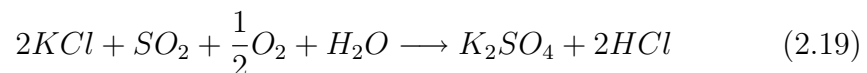
1. der Übergangsbereich von Feuerfest (FF) auf die ungeschützte Rohr-



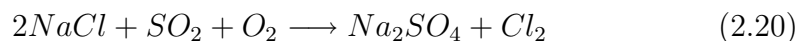
und schließlich als poröser Belag zusammen mit oxidischen Partikeln auf den Rohren und Wänden deponiert werden. In der Literatur werden auch Schwermetallverbindungen als mögliche Korrosionsursache diskutiert [34].

Im Bereich vom Übergang FF auf die Rohrwand des ersten Zugs können Chloride erstmals aus dem Abgasstrom kondensieren, was zu einer hohen Konzentration von Metallchloriden in diesem Bereich führt. Durch eine Sulfatierung solcher Metallchloride entstehen chlorhaltige Gase, die durch den porösen Belag zu den Grenzschichten Belag/Korrosionsprodukte/Wandmaterial vordringen können. Um die beobachteten hohen Korrosionsraten zu erklären, wird in manchen Modellen das Auftreten von Metallchloridschmelzen (siehe Tabelle 2.1 (III)) angenommen. Es wird angenommen, dass die Sulfatierung der in den Belägen abgelagerten Partikel eine relevante Chlorquelle für die Korrosionsprozesse darstellt. Deswegen ist die Sulfatierungskinetik von ebenso großer Bedeutung für die Korrosionsgeschwindigkeit wie die Depositionsrate chloridhaltiger Partikel[10].

Die im Bereich der Überhitzer deponierten Partikel sind im allgemeinen reicher an Sulfaten als in vorgelagerten Bereichen der MVA [11], bestehen aber immer noch zu einem großen Teil aus Chloriden, die in den Belägen mit Schwefeloxiden zu Sulfaten reagieren. Die Gesamtreaktion wurde von Vaughan et al. für Kalium beispielhaft beschrieben als [39]:



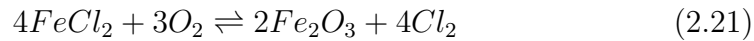
Andere Autoren (z.B.[25]) sehen elementares Chlor ( $Cl_2$ ) als ein Produkt der Sulfatierung an, das direkt korrosiv wirken kann ( $Na$  als Beispiel für Alkalimetalle):



Letztere Reaktion ist zumindest für trockenes Gas vorherrschend, sie wurde von Fielder et al. [14] eingehend untersucht. Es stellt sich jedoch nicht sofort ein Gleichgewicht ein, da der Umsatz von Gas-Feststoff-Reaktionen von den niedrigen Diffusionsraten im Feststoff abhängig ist. Durch eine Sulfatierung der abgelagerten Chloride kann es lokal zu einer erhöhten Chlorkonzentration kommen. Dabei wird einerseits direkt bei der Sulfatierung elementares Chlor

freigesetzt, andererseits entsteht  $Cl_2$  über das sogenannte Deacon Gleichgewicht von  $HCl$  mit  $O_2$ ,  $Cl_2$  und  $H_2O$ .

Das elementare Chlor wird von Kautz und anderen als die eigentlich aggressive Spezies angesehen [25]. Nach Brown erreicht unter nicht kondensierenden Bedingungen der direkte Angriff von  $HCl$  auf Stahl erst bei Temperaturen oberhalb von  $480^\circ C$  dieselben Korrosionsraten wie der Angriff von  $Cl_2$  bei  $200^\circ C$  (zitiert bei [39]). Nach dem bisherigen Modell diffundieren flüchtige Anteile des primär gebildeten Eisen(II)chlorids durch die Schicht der Korrosionsprodukte nach außen und werden bei höherem Sauerstoffpartialdruck oxidiert



Diese Reaktion zehrt den durch den Belag eindiffundierenden Sauerstoff. Somit stellt sich an der Rohroberfläche ein Sauerstoffpartialdruck ein, der hinreichend gering ist, dass sich eine stabile Eisen(II)chloridphase bildet. Ein Teil des bei der Oxidation wieder freigesetzten Chlors diffundiert zur Metalloberfläche zurück und hält einen Kreislaufprozess in Gang, der so lange aktiv bleibt, wie die Chlorverluste durch Diffusion nach außen durch Gewinne über die Sulfatierung gasförmig und partikulär antransportierter Chloride ausgeglichen werden können. Literaturangaben zufolge ist die Sulfatierung durch  $SO_2$  eine eher langsame Reaktion, deren Geschwindigkeit proportional zu der zugänglichen Oberfläche des Salzes und dem  $SO_2$ -Partialdruck ist. Die Reaktionsraten liegen für Natriumchlorid ( $NaCl$ ) bei  $500^\circ C$  in der Größenordnung von  $1,2 \cdot 10^{-3} \frac{Mol}{(m^2 \cdot atm \cdot s)}$  [14], [30].

Eine weitgehende Sulfatierung des Flugstaubs durch  $SO_2$  im Verlauf der Leerzüge ist angesichts der geringen Reaktionsgeschwindigkeit kaum zu erreichen, auch wenn sich die Geschwindigkeit mit steigender Temperatur erhöht, weil sich mit zunehmender Temperatur das Gleichgewicht zwischen Chloriden und Sulfaten zur Seite der Chloride hin verschiebt.

Die Umsetzungsgeschwindigkeit von  $NaCl$  mit  $SO_3$  verläuft dagegen etwa 1000-fach schneller. Für die Sulfatierung im Flugstrom zur Vermeidung chloridhaltiger Beläge kommt damit dem  $SO_3$  eine sehr viel höhere Bedeutung zu als dem  $SO_2$ . Die Sulfatierung einmal abgelagerter Chloride lässt sich

nicht unterdrücken[10].

Die wichtigsten Mechanismen, die für die Korrosion verantwortlich gemacht werden, sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Dabei bestimmen die folgenden Faktoren die Korrosionsrate:

- die Anströmgeschwindigkeit und -richtung (Fracht) der Abgase und Partikel auf die Rohre
- die Konzentration von Chloriden im Abgas und in den Belägen (u.a. abhängig von RG-Temperatur, d.h. Vorgeschichte des Abgases)
- der Aufbau und die Morphologie der Chloridpartikel
- die Menge der durch Sulfatierung der Chloride in den Ablagerungen freigesetzten Chlorgase (u.a. abhängig von  $SO_2$  - und  $SO_3$  -Gehalt)
- die Rohrwandtemperatur der Heizflächen. Je höher diese Temperatur ist desto höher sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der korrosionsrelevanten Prozesse, d.h. mit steigender Temperatur wird sich auch die Korrosionsrate erhöhen. Die Rohrwandtemperatur ist vom Wärmeübergang zwischen Rauchgas und Belag, von der Wärmeleitung durch Belag und Rohrwand und außerdem vom Wärmeübergang zwischen Rohrwand und Kühlmedium abhängig.

Einen weiteren Mechanismus stellt die down time Korrosion durch hydrolysierte Salze dar.

Die Einordnung der in Tabelle 2.1 genannten Modellvorstellungen zur Korrosion in das Feld der wichtigsten Einflussgrößen Temperatur und chemische Zusammensetzung von Abgas und Belägen zeigt Abbildung 2.5.

Die Schadensbefunde an Überhitzerrohren weisen übereinstimmend darauf hin, dass der Bereich des Rohres am stärksten angegriffen wird, an dem die größte Partikelfracht ankommt. Dies spricht dafür, dass dem Mechanismus (V) aus Tabelle 2.1 für die Korrosion an Überhitzerrohren eine besondere Bedeutung zukommt. Unsere Arbeiten haben gezeigt, dass folgende Bedingungen erfüllt sein müssen, damit das dort beschriebene Modell der aktivierten Oxidation stimmig ist:

<b>I-IV:</b> Mangel bzw. Zerstörung oxidischer Schutzschichten	
I	Eisen(II)chlorid ( $FeCl_2$ )-Bildung am blanken Stahl (Initialkorrosion mit oder ohne Erosion)
II	$FeCl_2$ -Bildung in sauerstoffarmer Abgasatmosphäre (z.B. 1. Zug)
III	Korrosion durch eutektische Chloridschmelzen (oberhalb ca. 200 °C)
IV	Korrosion durch Alkalisulfatschmelzen (z.B. Überhitzer bei Metalltemperaturen $\geq 550$ °C)
<b>V:</b> Angriff von elementarem Chlor	
V	Korrosion durch Chlor bei der Sulfatierung von Chloriden im Belag (z.B. Überhitzer), Aufbau eines Kreisprozesses, bei dem Chlorverluste durch die Sulfatierung von Chloriden nachgeliefert werden (sog. aktivierte Oxidation)

Tabelle 2.1: Verschiedene Korrosionsmechanismen, die bei der Korrosion in MVA eine Rolle spielen können [42]

- Die Beläge müssen eine hinreichend große Menge an Sauerstoff zehrenden Spezies aufweisen, weil  $FeCl_2$  nur bei relativ geringem Sauerstoffgehalt thermodynamisch stabil ist, so dass der Sauerstoffverbrauch durch die Korrosionsvorgänge zu entsprechend niedrigen Partialdrücken führt.
- Es muss ein Überschuss an Chlor zur Bildung von  $FeCl_{2+x}$  an der Grenze Eisenoxid/Eisenchlorid vorliegen, um den Transport durch die Chloridschicht zu gewährleisten. Hierfür muss ständig Chlor von außen nachgeliefert werden, weil die Reaktion sonst zum Erliegen kommt. Für den Ausgleich der Chlorverluste kommt einerseits das im Abgas vorhandene  $HCl$  in Frage, andererseits gasförmiges  $Cl_2$ , gasförmige Metallchloride oder in Partikeln als Chlorid transportiertes Chlor.

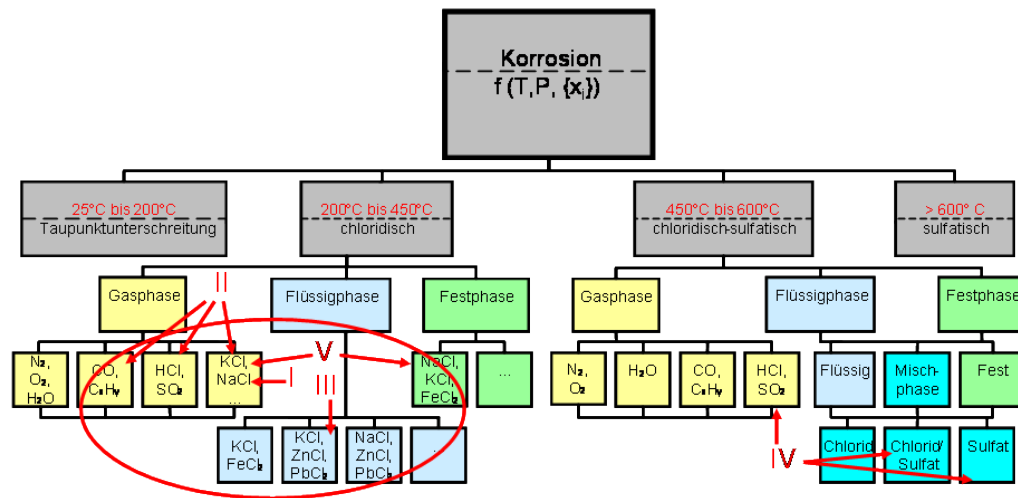


Abbildung 2.5: Einordnung der Korrosionsmodelle in das Feld möglicher Einflussgrößen (nach [42], bearbeitet)

- Um die in dieser Arbeit gefundenen stationären Schichtdicken zu erhalten, muss die Rohrwandtemperatur hinreichend hoch sein, um einen Transport von gasförmigem  $(FeCl_3)_2$  nach außen zu erlauben. Allerdings liegt  $(FeCl_3)_2$  unter Normalbedingungen schon ab ca.  $320^\circ\text{C}$  gasförmig vor, so dass dies nur eine sehr schwache Einschränkung ist.

Unsere Untersuchungen an Überhitzerrohren haben in Übereinstimmung mit der Literatur ergeben [37], dass sich auf diesen eine wohl definierte Schichtfolge aus Eisenchlorid und darauf Eisenoxid ausbildet. Je nach Betriebsbedingungen kann sich auch zwischen der Eisenchlorid- und -oxidschicht ein Eisensulfidschicht ausbilden [12]. Nach thermodynamischen Berechnungen können Sulfide nur bei extrem geringem Sauerstoffpartialdruck an der Reaktionsfront stabil sein, und werden folgerichtig nicht in allen Untersuchungen gefunden. In den äußeren Bereichen der Eisenoxidschicht finden sich eingelagert Chloride und Sulfate der Alkali- und Erdalkalimetalle. Es wurde auch vermutet, dass sich in der Nähe der Rohrwand Phasen befinden, die bei den hier typischen Rohrwandtemperaturen von ca.  $400^\circ\text{C}$  -  $450^\circ\text{C}$  schmelzflüssig vorliegen. Das legt nahe, dass der Fortschritt des Korrosionsangriffs entweder

durch Festkörperdiffusion, aktivierte Reaktion des Chlors mit Eisen, Gasdiffusion oder von allem zusammen kontrolliert wird.

### 2.3.2 Maßnahmen gegen Korrosion

In der Vergangenheit getroffene Schutzmaßnahmen gegen Korrosion waren bis zu einem gewissen Grad erfolgreich. Diese Maßnahmen können aus folgenden Eingriffen in die Prozessparameter bestehen:

- Steuerung der Luftzufuhr für eine vollständigere Verbrennung und das Aufrechterhalten von Schichten oxidischer Korrosionsprodukte
- Absenkung von Bauteiltemperaturen bei Auftreten von hohen Abgas-temperaturen
- Zugabe von Additiven (z.B. Ammoniumsulfat), die die Umsetzung von Metallchloriden zu Sulfaten im Abgas beschleunigen
- Einsatz von Materialien höherer Korrosionsbeständigkeit in Form von Beschichtungen oder Verschalung der Rohrwände und Überhitzerrohre.

Als geeignet haben sich beim letzten Punkt insbesondere hochlegierte Ni-Cr-Stähle erwiesen, bei denen Ni einen besseren Schutz gegen chlorhaltige Gase und Cr aufgrund des sich bildenden Cr-Oxids einen Schutz gegen Sulfatschmelzen bietet. Insbesondere wurde als Material die Legierung Alloy 625 eingesetzt, dessen thermisches Ausdehnungsverhalten eine Kombination mit niedrig- und mittellegierten Stählen zulässt. Weitere in Betracht gezogene Materialien zur Beschichtung sind siliziumhaltige Legierungen wie Alloy 626Si, Alloy 686 und Fe-Cr-Si Legierungen. Einen Überblick über zurzeit diskutierte Materialien findet sich in [34]. Die Korrosionsbeständigkeit speziell des Alloy 625 wurde in den letzten Jahren von der Firma CheMin [20] intensiv untersucht unter besonderer Berücksichtigung der verwendeten Schweißverfahren bei Auftrag auf die Rohrwände. Eine weitere Möglichkeit zum Schutz niedriglegierter Stähle vor Korrosion besteht in Beschichtungen. Hier wurde in den letzten Jahren die Technik des Flammsspritzens eingesetzt, mit der Materialien wie z.B. Alloy 625, aber auch viele andere aufgebracht wurden



[7]. Allerdings waren die Schichten bislang nicht hinreichend kompakt, um eine Korrosion wirksam zu verhindern.

Ein neuer Weg die Korrosion über eine verbesserte Sulfatierung im Abgasweg zu vermindern, besteht in einer stärkeren Durchmischung der Reaktionspartner in einem geeigneten Temperaturbereich (600°C bis 850°C). Eine stärkere Durchmischung kann erzielt werden durch:

- statische Mischer (d.h. Einbauten, wie z.B. Prisma, Temelli-Balken, Tetratubes, Ecotubes)
- dynamische Mischer (d.h. Eindüsung von Fluiden, wie z.B. Luft, recirkuliertes Abgas, Dampf)

Eine Beurteilung der Wirksamkeit solcher Maßnahmen ist bisher im Allgemeinen nur langfristig während eines Stillstands der Anlage möglich, nämlich durch die Untersuchung von Anlagenteilen, die dem Korrosionsangriff ausgesetzt waren. Eine schnellere Beurteilung ist durch zuverlässige, in die Anlage eingebrachte Sonden möglich, die den Korrosionsangriff online und in Abhängigkeit der Anlagen- und Prozessparameter erfassen.

### 2.3.3 Methoden zur Korrosionsmessung

Die Vielzahl der Korrosionsmechanismen, die sich gegenseitig bedingen oder beeinflussen können, und die sich aufgrund der im Verlauf des Betriebs auftretenden unterschiedlichen Abgaszusammensetzung ändern können, macht die eindeutige Identifikation der Parameter, die das räumliche und zeitliche Auftreten der Korrosion während des Betriebs einer Anlage bestimmen, schwierig. Hinzu kommt, dass die konstruktiven Besonderheiten einer Anlage Einfluss auf Strömungsgeschwindigkeiten und Ablagerung der Abgaspartikel haben und somit für die Korrosion eine große Rolle spielen. Aufgrund dieser Komplexität wurden in der Vergangenheit die meisten Untersuchungen auftretender Korrosionsmechanismen unter Laborbedingungen durchgeführt. Dabei wurden Korrosionsvorgänge unter kontrollierter Atmosphäre und Temperatur des Werkstücks untersucht, die allerdings nur bedingt die Realität in einer MVA widerspiegeln.

Um das Korrosionsverhalten unter realen Bedingungen zu untersuchen und dennoch die Relevanz einzelner Prozesse beurteilen zu können, sind Untersuchungen notwendig, die den Korrosionsangriff zeitlich aufgelöst (online) erfassen. Solche Messungen sollten mit den Betriebsparametern der Anlagen zeitlich korreliert werden, um Möglichkeiten des Eingriffs von dieser Seite auf korrosionsfördernde Bedingungen zu erforschen.

In der Literatur wird eine Reihe von Methoden, den Korrosionsangriff online oder zumindest zeitnah zu verfolgen, diskutiert. Nachfolgend sind einige davon aufgelistet:

Durch die Messung der lokalen Temperatur einer temperierten Sonde ist es im Prinzip möglich, chemische Reaktionen an der Korrosionsfront aufgrund ihrer Reaktionsenthalpie zu verfolgen [Patent JP61118650, Japan, 1986]. Ein erheblicher Nachteil dieses Verfahrens ist die geringe Empfindlichkeit und die Anfälligkeit auf Störeffekte, hervorgerufen z.B. durch Schwankungen in der Partikelstromdichte, Fehler in der Temperaturmessung wegen nicht bekannter Wärmeleitfähigkeit des stark inhomogenen Mediums usw.

Ebenfalls ein japanisches Patent [JP5118204, 1993] beschreibt ein Verfahren, die Abzehrung eines Metallkörpers über die Änderung des elektrischen Widerstands zu messen. Hier dürfte der Nachteil vor allem in der Temperatur- und in der Geometrieabhängigkeit des Verfahrens liegen. Eine ungleichmäßige Abzehrung wird das Signal stark verzerren.

Zeitnah, aber nicht online ist ein Verfahren, das an der TU München entwickelt wurde. Hier werden auf einer speziellen Sonde thermostatisierte Testkörper mit dem zu prüfenden Material beschichtet und die Änderung der Schichtdicke nach Sondenentnahme mit Röntgenfluoreszenz oder anderen Verfahren bestimmt. Nachteil dieser Methode ist der recht hohe Analysenaufwand und die Tatsache, dass das Verfahren kein kontinuierliches Signal zur Verfügung stellt.

Schließlich kann der Korrosionsangriff unmittelbar (d.h. mit sehr hoher Zeitauflösung) durch die im Folgenden erläuterten elektrochemischen Methoden verfolgt werden, wie es z.B. bei der Untersuchung von Kesselwerkstoffen [40] demonstriert wurde. Hierbei stehen drei Messmethoden zur Auswahl:

- potentiostatische Messungen (Gleichstrom(DC)-Methode)

- Impedanzspektroskopie (Wechselstrom(AC)-Methode)
- elektrochemische Rauschmessungen

Die elektrochemischen Messverfahren basieren sämtlich auf der Messung der elektrischen Signatur (dem Ladungstransfer zwischen Material und korrosivem Medium) während der für den Korrosionsprozess charakteristischen Reaktionen.

Man unterscheidet verschiedene Messprinzipien unterschiedlicher Komplexität: Das einfachste Verfahren, das auch in der, im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Sonde eingesetzt wurde, ist die Messung des statischen oder quasistatischen Polarisationsleitwerts. Hier wird zum einen das freie Korrosionspotenzial (stromlose Messung), zum anderen eine Strom-Spannungskennlinie mit vorgegebener zeitlicher Änderung der Spannung aufgenommen. Vorzugsweise geschieht dies in einer Dreielektrodenschaltung, bei der die angelegte Spannung (Überspannung) gegen eine unabhängige (stromlose) Referenzelektrode geregelt wird. Der Strom wird zwischen Testkörper und einer Gegenelektrode gemessen. Es werden in der Literatur allerdings auch einfachere Zweielektroden-Systeme beschrieben, bei denen die Messung aber durch Polarisierungseffekte beeinflusst werden kann. In beiden Fällen erhält man aus der Steigung der Kennlinie über eine einfache Relation (siehe Abschnitt 3.1.2) den Korrosionsstrom bzw. eine Größe, die zu diesem proportional ist.

Messtechnisch und in der Interpretation anspruchsvoller ist die Messung der elektrochemischen Impedanz (Impedanzspektroskopie). Bei dieser Messmethode wird eine Wechselspannung zwischen Referenzelektrode und Arbeitselektrode angelegt. Der aktuelle Korrosionsstrom wird als Funktion von Spannungsamplitude mit Amplitude und Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung bestimmt. Mit geeigneten Modellannahmen ist es möglich, hieraus sowohl den Elektrolytwiderstand (im vorliegenden Fall der Beläge und Korrosionsprodukte) und den Ladungstransferwiderstand (d.h. den Beitrag des Übergangs der Ionen aus dem Metall in das Korrosionsprodukt) zu berechnen. Nachteil dieser Methode ist allerdings zum einen die relativ hohe Zeitdauer für eine einzelne Impedanzkurve (je nach Frequenzbereich bis zu fünfzehn Minuten, in denen es zu Änderungen des Korrosionsangriffs kommen kann), zum anderen der hohe apparative Aufwand, schließlich auch die

offene Frage, wieweit die Veränderungen in der Geometrie der Korrosionsfront das Signal verfälschen. Obwohl diese Methode weitergehende Aussagen ermöglicht als eine DC-Messung, scheint sie aus den oben erwähnten Gründen eher zur Beantwortung von Fragen in Laborversuchen geeignet zu sein.

Eine dritte Methode ist die Messung des elektrochemischen Rauschens, entweder des Potential- oder des Stromrauschens (oder beider Größen). Dieses Verfahren erlaubt wegen der hohen Zeitauflösung auch sehr kurze Veränderungen, wie etwa Lochfraßprozesse an der Probe zu detektieren. Man kann damit ebenfalls den Polarisationsleitwert bzw. eine Größe, die nach empirischen Ergebnissen diesem ähnlich ist - den Rauschleitwert - bestimmen. Aus dem Rauschleitwert wiederum kann auf den momentanen Materialabtrag geschlossen werden. Allerdings ist auch hier der messtechnische Aufwand unvergleichlich höher. Außerdem ist, da insbesondere bei der Rauschstrommessung sehr kleine Ströme (bis hinab zu Picoampere) gemessen werden, die elektronische Störanfälligkeit hoch, so dass oft in speziell abgeschirmter Umgebung gemessen werden muss. Laborexperimente [9] zeigten, dass die Methode bisher nicht für einen Langzeiteinsatz in einer MVA geeignet ist.

In einer ausführlichen Studie der Universität Essen [32] wurden im Labor, an einer Technikumsanlage und in einer MVA Messungen an Testringen aus Edelstahl (Super304H) und aus niedrig legiertem Stahl (15Mo3) mittels Impedanzspektroskopie und Rauschmessungen durchgeführt. Labormessungen zeigten, dass die Messung des Stromrauschens (und damit auch des Rauschleitwerts) kein sinnvoll auswertbares Signal erbrachte, während das Potentialrauschen sehr deutliche Signaturen bei verstärktem Korrosionsangriff zeigte. Im Einsatz in einer MVA erwiesen sich die Impedanzmessungen als nicht hinreichend stabil und fehlertolerant für eine Langzeitbeobachtung des Korrosionsangriffs. Die Rauschmessungen hingegen zeigten eine gute Korrelation zwischen Messsignal und besonderen Prozessbedingungen. Die Interpretation solcher Auffälligkeiten ist aber noch nicht ausreichend geklärt. Wichtig ist, dass durch die Labor- und Technikumsergebnisse gewährleistet ist, dass die DC-Messmethode sinnvoll interpretierbare Ergebnisse liefert.

## Kapitel 3

# Angewandte wissenschaftliche und technische Methoden

### 3.1 Korrosionssonde

#### 3.1.1 Entwicklung

Der Einsatz einer Korrosionssonde im Kraftwerksbetrieb stellt hohe Anforderungen sowohl an das Messverfahren als auch an die verwendeten Materialien. Durch Veränderungen in der Müllzusammensetzung kann es zu Schwankungen des Betriebszustands der Anlage kommen. Die dadurch entstehende Streubreite der Ergebnisse macht lang andauernde oder mehrfach wiederholte Messungen nötig, um dennoch statistisch belastbare Aussagen zu erhalten. Aus diesem Grund wurde die Sonde so konstruiert, dass sowohl der Ein- und Ausbau in der Anlage problemlos als auch ein schnelles Wechseln der Probenringe sowie die Entnahme einzelner Ringe möglich war.

Zu Beginn der Arbeit wurden zur Probennahme und für die elektrochemischen Messungen zwei getrennte Sonden eingesetzt. So konnten von Anfang an Proben entnommen und mit Hilfe einer kommerziellen Sonde elektrochemische Messungen durchgeführt werden. Im Laufe der Arbeit konnten beide Funktionen in einer Sonde integriert werden. Für die Durchführung der elektrochemischen Messungen, wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, wurden die Probenkörper elektrisch kontaktiert. Es wurde eine Drei-Elektroden-Messung



Abbildung 3.1: Aufbau in der Anlage: im linken Bild der Schrank in dem die Messelektronik und der Messrechner untergebracht waren; rechts zwei Sonden in der Anlage eingebaut

durchgeführt, um Polarisierungseffekte der Referenzelektrode zu vermeiden. Bei den Messungen wurde ein Inconelring als Referenzelektrode verwendet, während Arbeits- und Gegenelektrode aus dem Standardwerkstoff der zu untersuchenden Überhitzerrohre, dem Stahl 15Mo3, bestanden (siehe Abbildung 3.3).

Bei der Entwicklung der Sonde stellten die Umgebungsbedingungen eine große Herausforderung dar. Die Messungen wurden in der Nähe der Überhitzer durchgeführt, wo die Rauchgastemperatur ca.  $550^{\circ}\text{C}$  beträgt. Die Oberflächentemperatur des Sondenkopfes sollte konstant auf  $430^{\circ}\text{C}$  gehalten werden, wie es der Oberflächentemperatur der Überhitzer entspricht. Daher musste ein Werkstoff gefunden werden der bei den korrosiven Bedingungen hinreichend korrosionsbeständig ist. Ausserdem musste die Kühlung so ausgelegt werden, dass sie einerseits in der Lage ist, die anfallenden Wärmemengen abzutransportieren, andererseits aber auch hinreichend gut regelbar, um die Oberflächentemperatur an den Messringen auf  $430^{\circ}\text{C}$  zu halten. Zur Kühlung wurde eine Kombination aus Wasser- und Luftkühlung eingesetzt. Der Ab-

transport der Hauptwärmelast erfolgt dabei über die Wasserkühlung des Sondenkörpers. Die Sondenspitze mit den Messringen wird luftgekühlt, womit sich eine Temperaturstabilität in einem weiten Temperaturbereich von  $\pm 5$  K erreichen läßt.

Die ersten Sonden wurden aus Edelstahl gebaut und hatten eine Lebensdauer von maximal 3 Wochen. Der verwendete V2A- Stahl hatte sich als unzulänglich korrosionsbeständig unter den gegebenen Bedingungen erwiesen und wurde durch Inconel ersetzt, wodurch die Lebensdauer des Sondenkörpers auf mindestens ein Jahr heraufgesetzt wurde.

Eine weitere Schwachstelle waren die keramischen Isolierungen zwischen den Elektroden im Sondenkopf. Bei den ersten Sonden waren diese aus Aluminiumsilikat und hielten den mechanischen Belastungen nicht stand, so dass Risse entstanden, durch die Abgas in den Sondenkopf eindringen konnte. Auch war die Ionenleitfähigkeit bei den gegebenen Temperaturen so hoch, dass Chloride durch die Keramikringe nach Innen gelangen konnten. Das führte zu Korrosion im Inneren des Sondenkopfes. Es waren mehrere Messreihen nötig, bis die optimale Lösung in Form und Material gefunden war. Außerdem wurden nur noch Mantelthermoelemente eingesetzt und die elektrische Kontaktierung wurde nach zahlreichen Versuchen so optimiert, dass sie auch größeren mechanischen Belastungen standhielt. Die bisher längste Messung dauerte ca. drei Monate. Der Zeitraum war allerdings nicht durch die Sonde begrenzt, sondern durch eine Revision der Anlage. Nach bisherigen Erfahrungen sollte es möglich sein, Messungen bis zu einem Jahr durchzuführen.

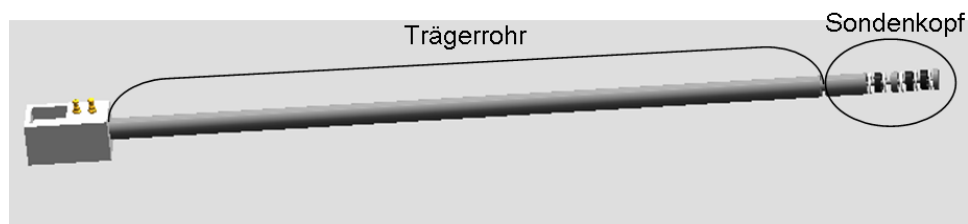


Abbildung 3.2: schematische Darstellung der Sondenkonstruktion

In Abbildung 3.2 ist die aktuelle Version der Korrosionssonde dargestellt.

Diese besteht aus einem wassergekühlten Trägerrohr von ca. 2m Länge und einem ca. 30cm langen Sondenkopf. Der Kopf wurde aus drei Messelektroden, einer aus Inconel und zwei aus 15Mo3, und einer Korrosionsprobe (siehe Abbildung 3.3) für offline Untersuchungen zusammengesetzt. Der Sondenkopf wird wegen der genaueren Temperaturregelung und wegen der weit höheren Temperatur luftgekühlt. Ebenfalls getestet wurde, den Sondenkopf mit zwei Sätzen Messringen zu bestücken, um Parallelmessungen zu ermöglichen. Die Sonde (d.h. Kopf und wassergekühlter Träger) wurde in den Kessel eingebracht, wobei sich der hintere Teil mit Messleitungen, Kühlschläuchen etc. außerhalb des Kessels bei Raumtemperatur (bzw. Kesselhaustemperatur) befand.

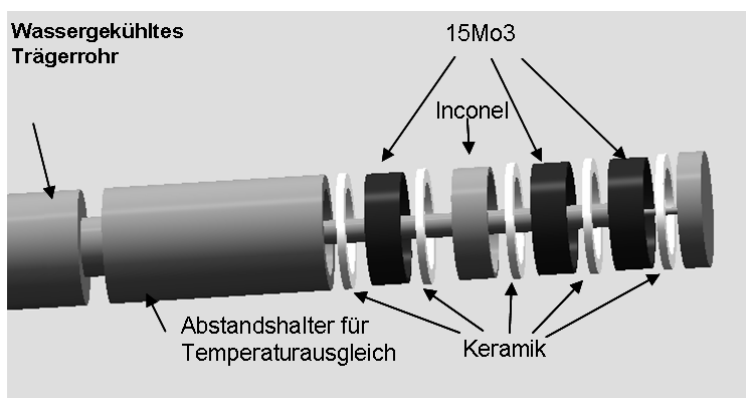


Abbildung 3.3: Explosionsdarstellung des Sondenkopfes mit den drei Messelektroden und der Korrosionsprobe

Die elektrochemischen Messungen wurden mit einem Potentiostaten der Firma Jaissle vollautomatisch durchgeführt, die Messdaten mit einem Rechner erfasst. Da die, dem Potentiostaten zugehörige Software nicht für Dauermessungen ausgelegt war, wurde eine eigene Software für die Datenerfassung erstellt. Die erfassten Daten werden vollautomatisch einmal pro Tag online per Datenfernübertragung auf die Rechner in der Universität Augsburg übertragen. Durch eine automatische Messbereichsumschaltung war eine Messung über einen weiten Strombereich von sechs bzw. acht Dekaden möglich, je nach verwendetem Potentiostat (große Variationsbreite der Stärke des Korrosionsangriffs).



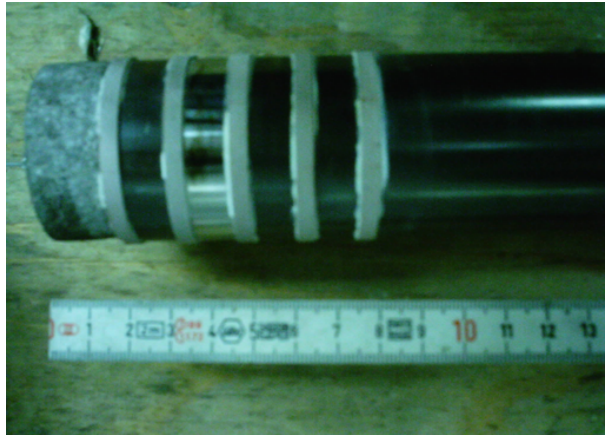


Abbildung 3.4: Foto vom Sondenkopf mit drei Messringen und einer Korrosionsprobe (von links nach rechts):

- Gegenelektrode
- Referenzelektrode
- Arbeitselektrode
- Korrosionsprobe

### 3.1.2 Funktionsweise

Die Korrosion von Metallen und Legierungen in Kontakt mit einem Elektrolyten (hier dem Belag und den Korrosionsprodukten) ist ein dynamischer Prozess. Dabei findet an der Grenzschicht zwischen Material und Elektrolyt ein Ionenaustausch statt, und damit ein Materie- und ein Ladungstransfer (siehe Abschnitt 2.2.2. Der durch den Ladungstransfer auftretende Strom ist, sofern kein elektronischer Ladungsausgleich erfolgt, ein Maß für die Korrosionsrate. Dabei treten im Allgemeinen sowohl Gebiete mit kathodischer als auch anodischer Korrosion auf der korrodierenden Oberfläche auf. Es stellt sich ein stationärer Zustand ein, der durch eine Potenzialdifferenz zwischen Probenmaterial und Elektrolyt charakterisiert ist. Ein Maß für diese Potenzialdifferenz (Korrosionspotenzial) kann durch eine (stromlose) Messung der Potenzialdifferenz zwischen Probenmaterial und einer inerten Elektrode im gleichen Elektrolyten gewonnen werden. Änderungen des Korrosionspotenzials als Funktion der Zeit spiegeln Änderungen im System Probenmaterial-Elektrolyt (Belag) wieder. Um den mit dem Ladungstransfer verbundenen Strom zu messen, wird das System durch Anlegen einer Spannung aus dem stationären Zustand gebracht (Polarisation). Durch gezielte Polarisation der aus dem Testmaterial bestehenden Arbeitselektrode gegen eine möglichst inerte Referenzelektrode kann einer der zwei Grenzfälle (kathodisch oder anodisch) dominant werden. Die dabei verwendete Messanordnung ist in Abbildung 3.7 schematisch

dargestellt. Nimmt man eine Strom-Spannungskennlinie auf, d.h. misst den Ionenstrom als Funktion der Polarisationsspannung, erhält man durch Reihenentwicklung um den Wert des freien Korrosionspotenzials den Polarisationsleitwert des Materials und hieraus über die linearisierte "Butler-Volmer-Gleichung" (Gl.2.17) den tatsächlichen Korrosionsstrom. Dieser wiederum ist nach dem Faraday Gesetz direkt proportional zum Materialverlust pro Zeit (Abzehrrate).

Um zuverlässige Messungen der Korrosionsraten durchzuführen, die auf einen längeren Zeitraum hin extrapoliert werden können, muss einmal der Aufbau eines hinreichend stabilen Systems Probenmaterial - Elektrolyt erfolgt sein. Aufgrund der Tatsache, dass ständig eine Abscheidung von korrosiven Medien auf den Anlagenteilen bzw. Sonden erfolgt, sind Schwankungen des Korrosionspotenzials und des Korrosionsangriffs (Korrosionsstroms) innerhalb gewisser Grenzen zu erwarten. Somit ergeben sich sehr komplexe Elektroden-grenzschichten in der Nähe der den Abgasen ausgesetzten Rohrwänden und Überhitzern. Um absolute Korrosionsraten angeben zu können, bedürfen die oben beschriebenen Messmethoden einer Kalibrierung. Durch solche Kalibriermessungen kann das Korrosionssignal direkt in eine momentane Abzehr-rate umgerechnet werden. In Abbildung 3.5 ist die kumulative Abzehr-rate einer Messung über der Zeit dargestellt. Es sind auch durch Gewichtsverlust ermittelte Abzehrungen von Probenkörpern eingetragen. Für die im folgenden beschriebenen Messungen ist von Bedeutung, dass Impedanzmessungen zeigten, dass der Ladungstransferwiderstand erheblich größer ist als der Elektrolytwiderstand (von Belägen und Korrosionsprodukt) [32], eine Bedingung, unter der Polarisationsmessungen verlässliche Ergebnisse liefern, denn nur dann ist das Messsignal von der Menge in Lösung gehender Eisenionen bestimmt und nicht von etwaigen Schwierigkeiten, den Elektrolyten zu passieren. Erstes Ziel der elektrochemischen Messungen war die Aufnahme der qualitativen Entwicklung des Korrosionsangriffs über der Zeit. Dazu stellte sich die Messung des Polarisationswiderstands als hinreichend aussagekräftig und für den Einsatz unter den Bedingungen einer MVA geeignet heraus. Die Messung bestand in der Aufnahme des Korrosionsstroms als Funktion der angelegten Spannung und in der Aufnahme des freien Korrosionspotentials

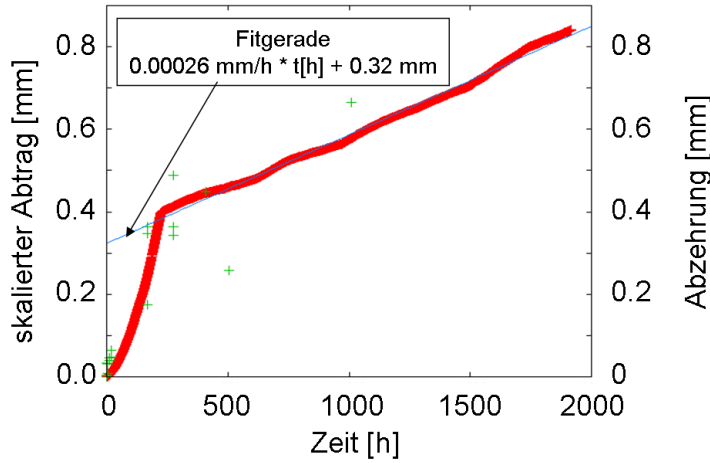


Abbildung 3.5: Verlauf des gemessenen Korrosionssignals über der Zeit, kalibriert auf eine anschließende Messung der Abzehrung. Grüne Kreuze: gemessener Dickenverlust

(siehe Abschnitt 2.2.2). Aus Korrosionsstrom und Spannung wurde der Polarisationswiderstand nach Standardverfahren [15] berechnet. Das Messprinzip folgt den üblichen Standards der elektrochemischen Korrosionsmessung, wobei im Wechsel das freie Korrosionspotential  $\Phi$  und der Korrosionsstrom  $i$  bestimmt werden. Das freie Korrosionspotential  $\Phi$  wird als Spannung, die auf elektrochemische Prozesse zurückzuführen ist, zwischen der zu untersuchenden Probe, der Messelektrode, und einer Referenzelektrode (siehe Abbildung 3.6) mit möglichst stabilen Eigenschaften gemessen. Man erhält damit eine für die Art des Korrosionsangriffs charakteristische Größe. Das Potential  $\Phi$  ist gegeben durch

$$\Phi = \frac{\Delta G}{n \cdot F} \quad (3.1)$$

Hierbei ist  $\Delta G$  die freie Reaktionsenthalpie der Oxidationsreaktion,  $n$  die Elektronenzahl der Reaktion und  $F$  die Faradaykonstante.

Der Korrosionsstrom  $i_0$  wird indirekt bestimmt. Hierfür wird eine Überspannung  $\eta$  zwischen die Referenz- und die Messelektrode gelegt und der Strom  $i$ , der von der Messelektrode auf eine weitere Elektrode, die Gegenelektrode fließt, gemessen. Wie sich zeigen lässt, [15] ist die Steigung dieser Strom-Spannungs-Kennlinie (der Polarisationsleitwert  $p_L = \frac{i}{\eta}$ ) direkt proportional

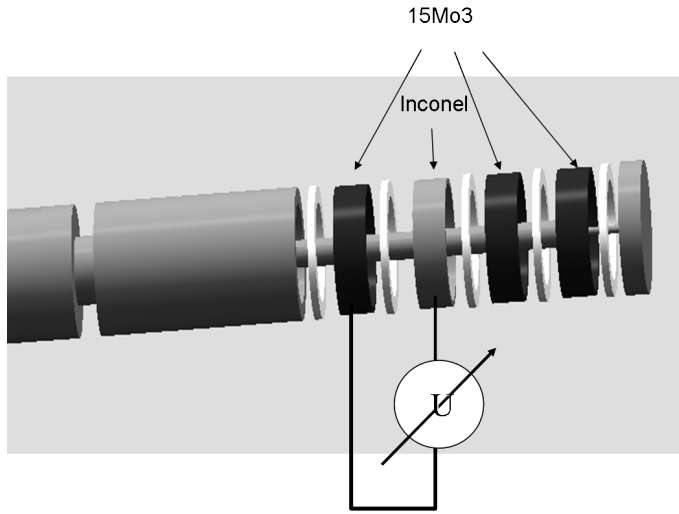


Abbildung 3.6:  
schematische  
Darstellung der  
Messschaltung  
für die Messung  
des freien Korro-  
sionspotentials

zum freien Korrosionsstrom  $i_0$ , der wiederum proportional zur Korrosionsrate ist:

$$i = \frac{i_0 n F}{RT} \eta \quad (3.2)$$

$R$  ist die allgemeine Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur. Um aus dem so bestimmten Korrosionsstrom den tatsächlichen Abtrag zu bestimmen, könnte im Prinzip der so ermittelte Strom  $i_0$  direkt in eine pro Zeit abgetragene Anzahl von Eisenatomen konvertiert werden. Tatsächlich ist der gemessene Strom aber weit geringer, da gleichzeitig andere Leitungsprozesse stattfinden (etwa elektronische Leitung, Transport von Anionen etc.) Daher wird angenommen, dass diese Faktoren zeitlich konstant sind, und über eine Kalibrationsmessung ein einmal gemessener Abtrag einem integrierten Korrosionsstrom gleichgesetzt. Hieraus folgt dann ein Kalibrationsfaktor  $b$ , der für die oben gezeigte Messung einen Wert von

$$b = 37.5 \cdot 10^{-9} \text{Vm/As}$$

hat. Das gemessene Integral  $P_L$  (in mAs/V) des Polarisationsleitwerts  $p_L$  (in mA/V),

$$P_L = \int p_i dt \quad (3.3)$$

entspricht hiermit dann direkt einem Abtrag  $d$  (in mm)

$$d = b \cdot p_L \quad (3.4)$$

Für unterschiedliche Anlagen variiert dieser Wert allerdings, ebenso hängt er von der Bauform der Sonde (und insbesondere von den eingesetzten Isolationringen) ab. Für neuere Messungen mit der modifizierten Bauform beträgt er nun

$$b = 7.5 \cdot 10^{-9} \text{Vm/As}$$

Dieser verringerte Wert dürfte im Wesentlichen auf bessere Isolationseigenschaften der Keramikringe zurückzuführen sein. Ebenso kann mit diesem Kalibrationsfaktor der momentane Abtrag (Dickenverlust pro Zeit) aus dem Polarisationsleitwert  $p_L$  bestimmt werden.

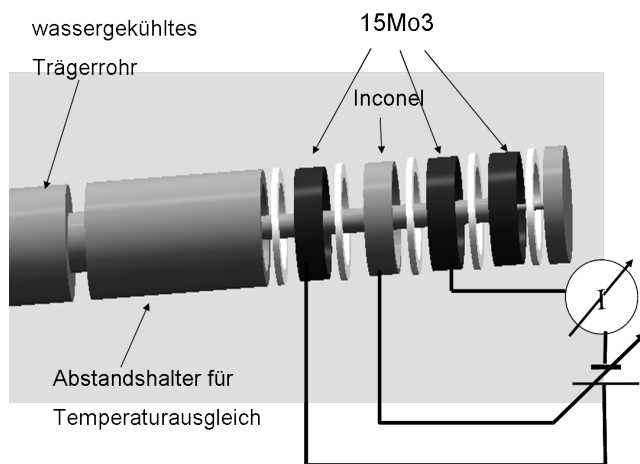


Abbildung 3.7:  
schematische  
Darstellung der  
Messschaltung  
für die Mes-  
sung des Strom-  
Spannungskennlinien

## 3.2 Ziel und Ablauf der Messungen

In Abbildung 3.8 ist die Messstelle der Korrosionssonde in einen Kesselschnitt der Linie 11 des Gemeinschaftskraftwerks Schweinfurt(GKS) eingezeichnet. Die Sonde wurde zwischen die Überhitzer fünf und sechs eingebaut,

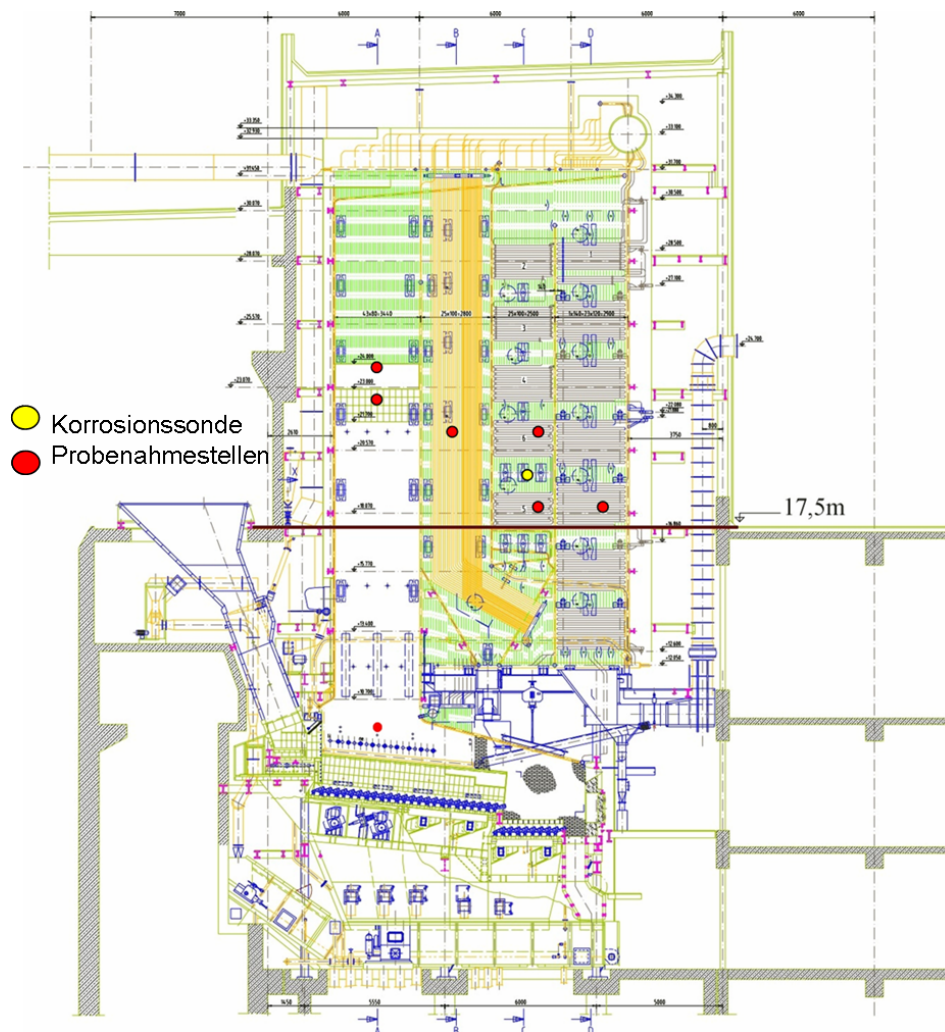


Abbildung 3.8: Schema des Kessels mit Markierungen für die Position der Sonde und der Probenahmestellen der im Stillstand entnommenen Beläge. Nummerierung der Vorwärmer- und Überhitzer-Rohrbündel nach Wasser- bzw. Dampfflussrichtung.

da dort die Korrosion im Überhitzerbereich am stärksten ist. Die Abgastemperatur beträgt an dieser Stelle ca.  $550^{\circ}\text{C}$  und die Oberflächentemperatur der Überhitzerrohre liegt bei ungefähr  $430^{\circ}\text{C}$ . Ebenfalls markiert sind die Stellen, an denen Belagsproben während eines Stillstands der Anlage zur Analyse entnommen wurden.

Mit den aus der Anlage entnommenen Proben sowie den korrodierten Sondenringen wurde versucht durch systematische Untersuchungen und Vergleiche mit anderen Anlagen Zusammenhänge aufzudecken, um so ein möglichst umfassendes Modell der Korrosionsvorgänge zu entwickeln.

In der ersten Phase des Projekts wurden während einer Revision korrodierte Überhitzerrohre und Belagsproben aus allen Bereichen der Anlage entnommen und analysiert. Die Belagsproben sowohl von der Sonde als auch aus der Anlage wurden auf ihre chemischen Eigenschaften hin untersucht, um Informationen über die Morphologie, Kristallstruktur, Elementzusammensetzung, Reaktionen und Umwandlungen innerhalb der Beläge zu erhalten. Außerdem wurden in diesem Zusammenhang ausgedehnte Versuche zu Nachreaktionen in den Belägen gemacht.

Zur Untersuchung der Beläge und korrodierten Rohrstücke wie auf für die später im Projekt analysierten Probenringe wurden die folgenden Techniken eingesetzt:

- REM/EDX: Raster-Elektronenmikroskop (Leo Gemini) mit energiedispersiver Röntgenanalytik.
- EPMA/WDX: Elektronenstrahl-Mikrosonde (Cameca SX50) mit winkeldispersiver Röntgenanalytik
- TGA/MS: Thermogravimeter mit Massenspektrometer (Netzsch)
- DSC: Differentialkalorimeter (Perkin-Elmer DSC7)
- XRD: Röntgendiffraktometer mit Paralleldetektor und Heizkammer (Enraf-Nonius )

Mit dem ersten der genannten Geräte kann mit hoher Auflösung die Morphologie der Beläge und der Korrosionsschichten untersucht werden. Ergänzend kann eine chemische Analyse mit EDX erfolgen. Ein gewisser Nachteil ist, dass nicht alle chemischen Elemente zuverlässig unterschieden werden können, da gelegentlich Linienüberlappungen auftreten. Daher wurde in einigen Fällen, speziell zur Unterscheidung von Blei und Schwefel, die Elektronenstrahlmikrosonde mit winkeldispersiver Röntgenanalytik eingesetzt. Hier

wird zwar das genannte Problem vermieden, aber der Zeitaufwand ist erheblich höher. Daher wurde für die meisten Proben REM/EDX eingesetzt.

Mit den beiden thermoanalytischen Geräten (TGA und DSC) können Phasenumwandlungen in der Probe beim Aufheizen detektiert werden.

In der TGA wird die Gewichtsänderung einer Probe beim Aufheizen (z.B. durch Abdampfen flüchtiger Fraktionen) gemessen. Zusätzlich besteht hier die Möglichkeit, die molekulare Masse der flüchtigen Teile in einem Massenspektrometer zu bestimmen und hierdurch auf ihre chemische Zusammensetzung zu schließen.

Im DSC werden Wärmetönungen durch Umsetzungen beim Aufheizen und beim Abkühlen vermessen. Anders als in der TGA können hiermit auch Umwandlungen im festen Zustand detektiert werden.

Mit dem letzten Gerät (XRD) kann eine kristallographische Phasenanalyse erfolgen und es können durch Aufheizen der Probe auch thermische Umwandlungen nachgewiesen werden. Die Messung erfolgt im Vergleich zu sonst üblichen Geräten verhältnismäßig schnell, da das Gerät mit einem winkelaufauflösenden Detektor ausgerüstet ist und dadurch besonders gut für Heizmessungen geeignet ist.

Um zu überprüfen, unter welchen Bedingungen die Phasen, die an der Korrosionsfront und in den Belägen gefunden werden, miteinander im Gleichgewicht stehen können und unter welchen Parametern (Temperatur, Partialdrücke der Gaskomponenten) sie existieren können, wurde das Programmpaket FactSage beschafft (siehe 6.1).

### 3.3 Beeinflussung der Probenahme

Um Veränderungen der Proben nach der Probennahme zu minimieren, wurde eine Transportbox, die evakuiert und mit Inertgas gespült werden kann, konstruiert. Dabei handelt es sich um eine Plexiglasbox mit Pumpstutzen, die mit einer Vorpumpe evakuiert und mit Argon oder anderen Inertgasen gefüllt werden kann. Sie bietet Platz für mehrere Rohrabschnitte und/oder Tüten mit Belagsproben. Um zu testen, ob bei Raumtemperatur bereits Umwandlungen erfolgen, wurden Proben direkt nach Entnahme aus dem flüssigen



Stickstoff sowie in unterschiedlichen Zeitabständen danach analysiert. Das Ergebnis von Röntgenanalysen direkt nach Entnahme aus flüssigem Stickstoff, nach 3 Tagen und nach 10 Tagen zeigt Abbildung 3.9. Man sieht deutlich, dass in der Kristallstruktur der Probe keine Veränderungen ablaufen. Das schließt allerdings nicht aus, dass nicht schon in der Abkühlphase in der MVA Umwandlungen erfolgt sind. Bei den weiteren Probennahmen wurde daher von einem Transport unter Flüssigstickstoff abgesehen. Ein Transport unter Inertatmosphäre ist hingegen durchaus angebracht, da zumindest einzelne Bereiche der Beläge stark hygroskopisch sind und an Normalatmosphäre Änderungen zeigen können (siehe Abbildung 3.9).

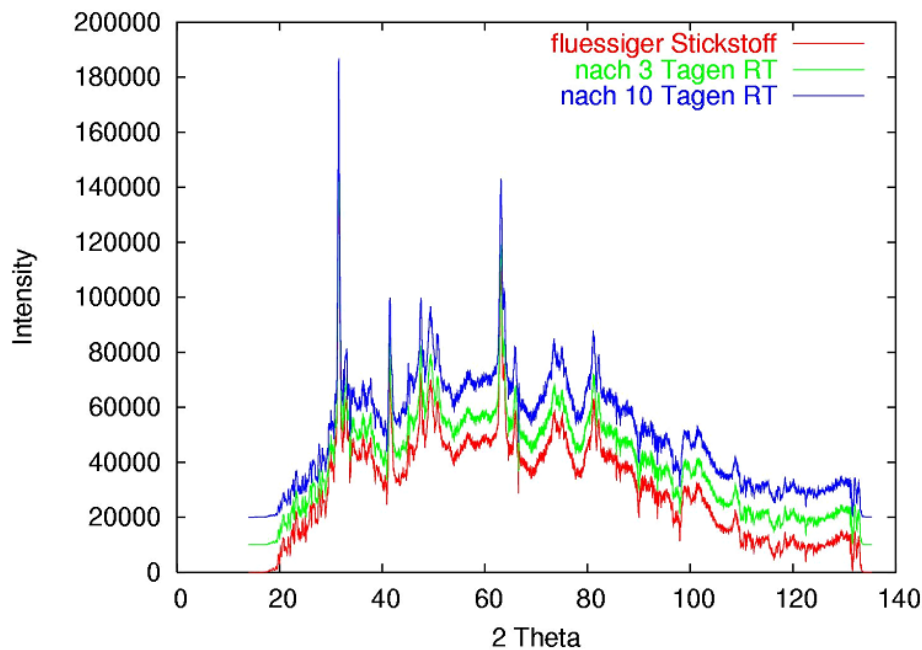


Abbildung 3.9: Röntgendiffraktogramm von Proben nach Entnahme aus flüssigem Stickstoff, nach weiteren drei Tagen bei Raumtemperatur und nach zehn Tagen bei Raumtemperatur

Es wurde mehrfach durch obige Versuche auch der Effekt der Veränderung der Beläge im Rahmen der unmittelbaren Probenahme aus dem laufenden Kessel untersucht. Die Versuche ergaben alle, dass in den Belägen keine Struktu-

rumwandlungen während der Lagerung stattfanden. Es ist jedoch dennoch sinnvoll, die Beläge auch unter Inertatmosphäre zu lagern, da diese teilweise stark hygroskopisch sind und sich so an Luft schnell Wasser einlagert.

Auch die mit der Korrosionssonde entnommenen Probenringe wurden, um Veränderungen während des Transports oder der Lagerung zu minimieren, sofort nach der Entnahme in eine Inertgasatmosphäre gebracht. Hierzu werden sie oberhalb eines Behälters, der mit flüssigem Stickstoff gefüllt ist, abgekühlt und anschließend in einem ebenfalls mit flüssigem Stickstoff (als Gasreservoir) gefüllten Exsikkator transportiert.

In Augsburg werden die Probenringe in einer Handschuhbox, die evakuiert und mit Stickstoff geflutet werden kann, unter Stickstoff gelagert.

# Kapitel 4

## Experimentelle Ergebnisse

### 4.1 Offline Analysen

#### 4.1.1 Beläge aus der Anlage

Während einer Stillstandszeit im Februar 2004 wurden aus dem gesamten Bereich der Anlage (Linie11: Feuerraum, 1. Zug, Schotten, Überhitzer, Eco) Belagsproben entnommen und für Analysen nach Augsburg gebracht. In Abbildung 4.1 sind Mittelwerte der Elementzusammensetzung der im GKS in Linie 11 entnommenen Beläge in Abhängigkeit von der Entnahmestelle im Kessel dargestellt. Abbildung 4.2 zeigt im Vergleich dazu die Mittelwerte der Elementzusammensetzung einer Vielzahl von Belagsproben, die in verschiedenen Anlagen genommen wurden. Es ist ebenfalls die Abhängigkeit der Zusammensetzung vom Ort in der Anlage dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass die Tendenzen der Veränderungen in der Belagszusammensetzung im GKS den, in anderen Anlagen gemessenen sehr ähnlich sind. So hat die Schwefelkonzentration in beiden Diagrammen ein Maximum, lediglich die Lage ist in beiden Fällen leicht unterschiedlich. Auch die Veränderung der Anteile der anderen Elemente ist in beiden Diagrammen im Wesentlichen gleich. Ein Unterschied ergibt sich in den sehr viel höheren Schwankungen im Chlorgehalt von einem Messpunkt zum anderen, insbesondere im 1. Zug oberhalb Feuerfest (FF) und am Kesselende (4.Zug). Ein weiterer Unterschied zeigt sich im Siliziumanteil, der im GKS im Feuerraum

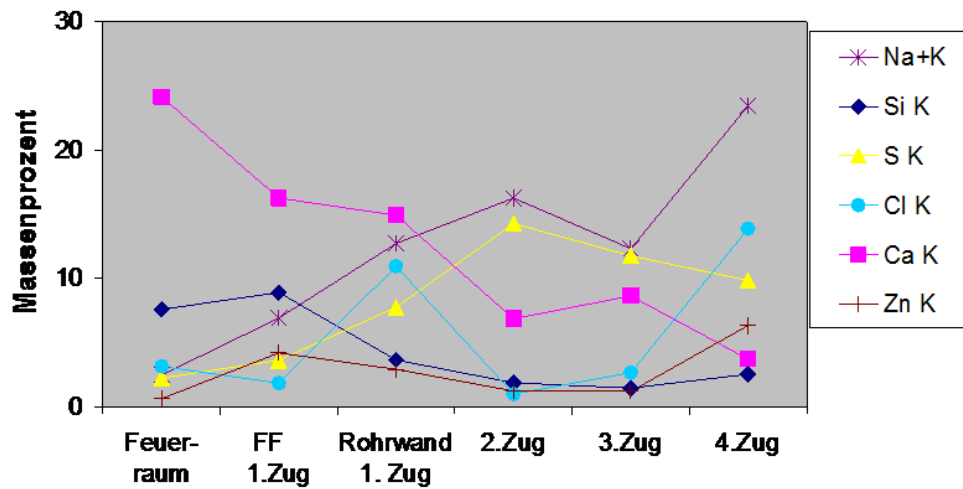


Abbildung 4.1: Veränderung der Belagszusammensetzung im Kesselverlauf (Vertikalkessel); Mittelwerte der an verschiedenen Stellen des Kessels (siehe Abbildung 3.8) entnommenen Belagsproben im GKS

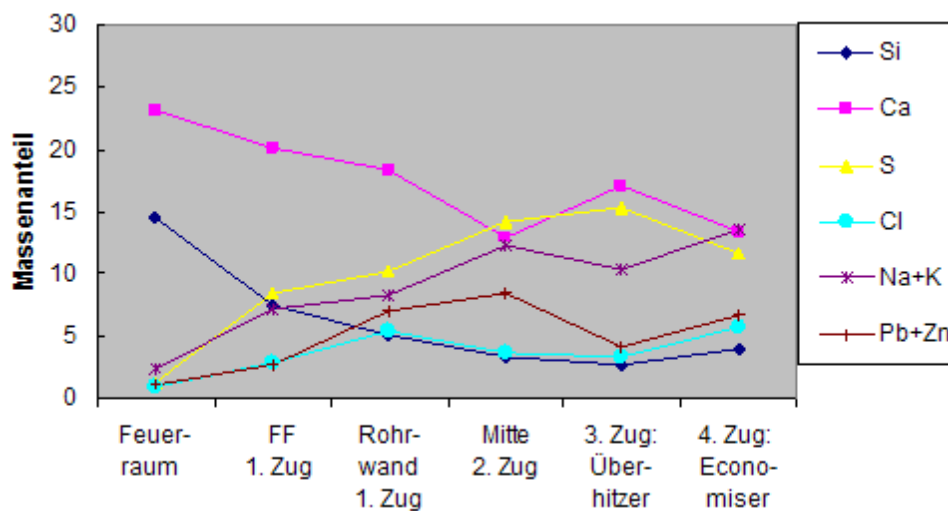


Abbildung 4.2: Veränderung der Belagszusammensetzung im Kesselverlauf (Vertikalkessel); Mittelwerte einer Vielzahl von Belagsuntersuchungen an verschiedenen abfallbefeuelten Kesseln. Daten aus [19]

geringer ist, während er in den anderen Anlagen in diesem Bereich abnimmt. Ferner sind die Elemente  $Na + K$  im GKS stärker vertreten, wohingegen  $Ca$  in etwas geringerem Maße im GKS auftritt.

#### 4.1.2 Analyse der Phasen in Belag und Korrosionsprodukt

Abbildung 4.3 zeigt das Röntgendiffraktogramm eines Belags aus dem dritten Zug, der in Rohrnähe entnommen wurde. Die Analyse zeigt (allerdings wegen der großen Zahl von Linien nicht zweifelsfrei) das Vorkommen von  $FeCl_3$ ,  $Fe_2O_3$  und möglicherweise  $FeOCl$ .

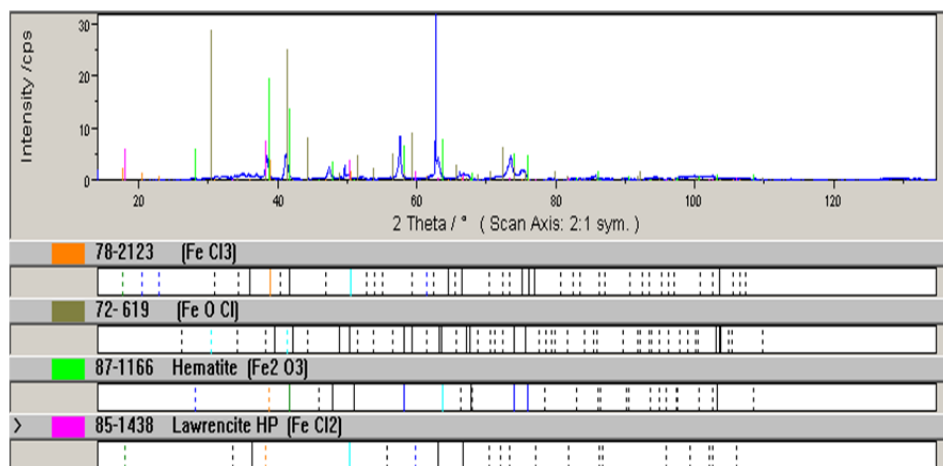


Abbildung 4.3: indiziertes Röntgendiffraktogramm von Belag 3-6 (dritter Zug, Anströmseite, rohrnah) mit Hinweis auf  $FeCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $Fe_2O_3$  und möglicherweise  $FeOCl$ .

**Ergebnis von Heizuntersuchungen:** An Proben, die von der Anströmseite eines Überhitzerrohres aus dem dritten Zug stammen, wurde mittels DSC, TGA/MS und Heizröntgen nach möglichen Phasenumwandlungen in den Belägen gesucht. Abbildung 4.4 a zeigt die Aufheizkurve beim ersten, zweiten und dritten Heizen, Abbildung 4.4 b die zugehörigen Abkühlkurven. Die starken Peaks beim ersten Heizen rühren vermutlich von adsorbiertem Was-

ser her (ein Hinweis darauf, dass ein Transport unter Inertgas notwendig ist), diese sind irreversibel. Ein reversibler Peak tritt bei ca. 300°C auf.

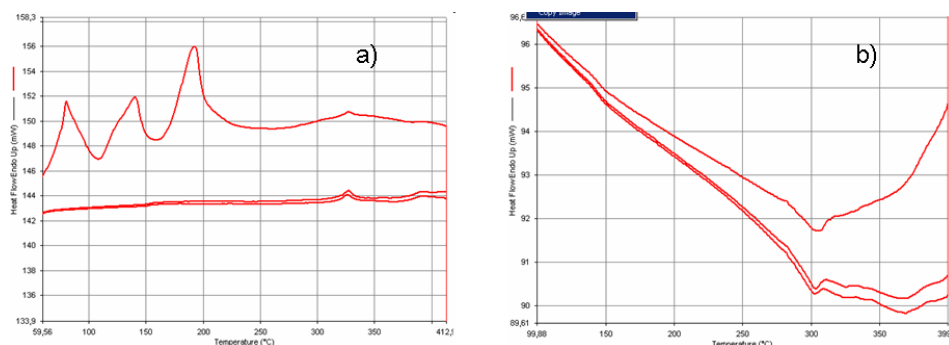


Abbildung 4.4: Differentialkalorimetrische Untersuchung von Belag 3-6 (dritter Zug, Anströmseite, rohrnah). (a) Aufheizkurve mit drei irreversiblen (oberste Kurve) und einem reversiblen Peak (alle Kurven), (b) Abkühlkurve mit reversiblen Peaks

Abbildung 4.5 zeigt Röntgenspektren, die bei verschiedenen Temperaturen zwischen 50°C und 400°C aufgenommen wurden. Die Kurven sind wegen der besseren Übersichtlichkeit mit Abstand übereinander gesetzt. Das unterste Spektrum ist bei 50°C aufgenommen worden, das oberste bei 400°C. Die Spektren zeigen ebenfalls in diesem Temperaturbereich eine strukturelle Umwandlung (Auftreten neuer Röntgenlinien), so dass auszuschließen ist, dass die Umwandlung ein Schmelzvorgang ist. Eine Zersetzung von  $FeCl_3$ , die bei dieser Temperatur zu erwarten wäre, ist ebenfalls auszuschließen, da sie nicht reversibel ist.

Dies bestätigt sich auch in der TGA-Analyse, in der eine  $Cl$ -Freisetzung erst oberhalb von 500°C gefunden wurde. Die Messkurven der TGA-Untersuchung zeigt Abbildung 4.6. Die rote Kurve zeigt die mit dem Massenspektrometer gemessene Menge an  $SO_2$ , die beim Aufheizen freigesetzt wird, die violette ist das freigesetzte  $CO_2$ , braun gibt die Freisetzung von  $H_2O$  wieder und die blaue Kurve das freigesetzte  $Cl_2$ . Der Temperaturverlauf ist an der gestrichelten Kurve abzulesen. Welches Chlorid sich bei den gemessenen ca. 500°C zersetzt, bleibt leider offen.  $FeCl_3$ , das in den EDX-Untersuchungen identifiziert wurde, hat laut Literaturangaben einen

Schmelzpunkt von  $306^{\circ}\text{C}$  und eine Zersetzungstemperatur von ca.  $315^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{FeCl}_2$  eine Schmelztemperatur oberhalb von  $600^{\circ}\text{C}$ . Auch dies kann wieder als Hinweis auf entweder nichtstöchiometrische Verbindungen oder auf ein bisher nicht identifiziertes Oxychlorid gewertet werden. Wie unten erläutert, wäre ein nichtstöchiometrisches  $\text{FeCl}_2$  (mit  $\text{Cl}$ -Überschuss) die plausibelste Erklärung, die in unser Bild des rohrnahen Transports passt.

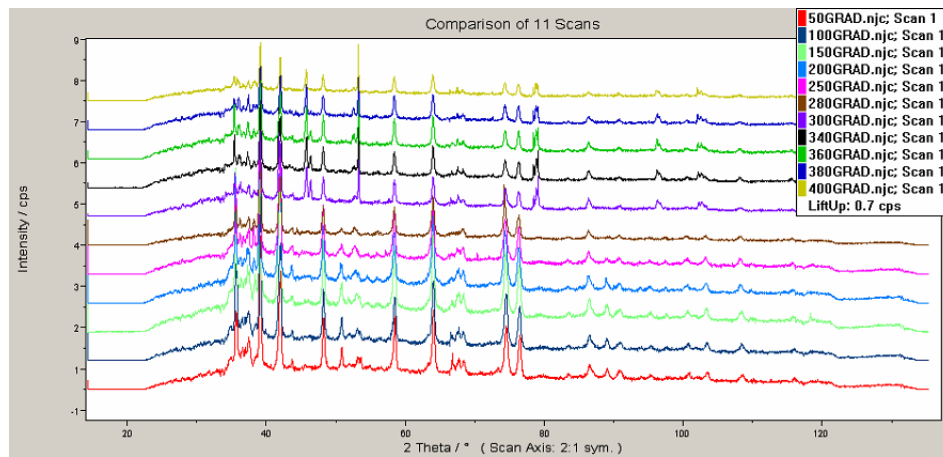


Abbildung 4.5: Röntgendiffraktogramme des Belages 3-6 (dritter Zug, Anströmseite, rohrnah) bei unterschiedlichen Temperaturen.

Nach diesen Ergebnissen kann bisher nicht bestätigt werden, dass eine Phase (insbesondere ein rohrnahes Chlorid) bei der Betriebstemperatur von ca.  $400^{\circ}\text{C}$  schmelzflüssig vorliegt, wie es in der Literatur bisher mehrfach postuliert wurde. Weitere TGA-Untersuchungen wurden an an- und abströmseitigen Belägen vorgenommen, wobei auch hier erst bei deutlich höheren Temperaturen als denen der Rohrwand im Anlagenbetrieb eine Chlorfreisetzung erfolgte.

Es wurden mehrfach Analysen mit den oben genannten Methoden an verschiedenen Proben durchgeführt [12], die alle keine Hinweise auf Schmelzen lieferten. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind auch konsistent mit thermodynamischen Rechnungen, die im relevanten Temperaturbereich für die im rohrnahen Bereich gefundenen Elementzusammensetzungen keine Schmelzphasen ergeben.

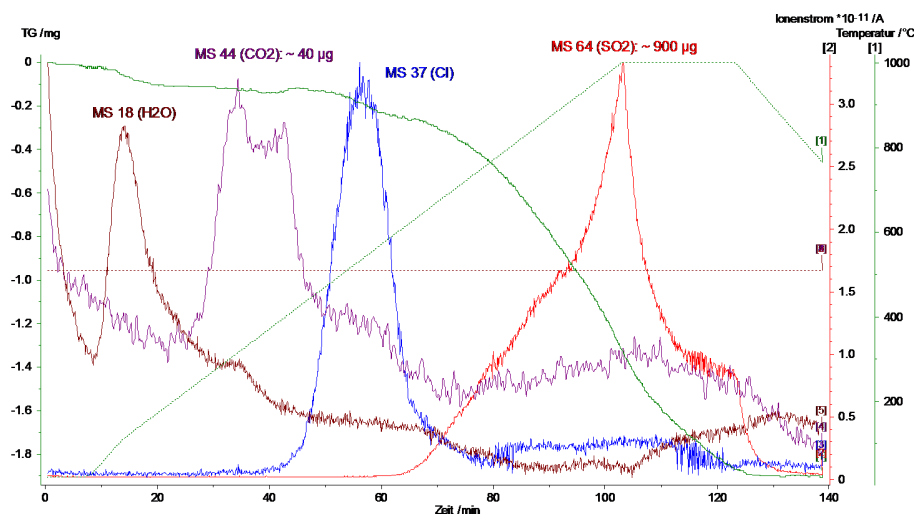


Abbildung 4.6: TGA/MS-Analyse des Belags 3-6 (dritter Zug, Anströmseite, rohrnah) . Die Probe wurde auf 500°C geheizt, dort gehalten, wieder abgekühlt und ein zweites Mal geheizt. Die Cl-Freisetzung (violett) setzt erst bei 500°C ein. Die Auftragung zeigt das Massenspektrometrische Signal für die einzelnen Fraktionen ( $SO_2$  rot, Cl blau,  $H_2O$  braun,  $CO_2$  violett) und die Probestemperatur (gestrichelt) als Funktion der Messzeit.

### 4.1.3 Belag und Korrosionsprodukt auf Überhitzerrohren

Im Stillstand entnommene Überhitzerrohre aus der Anlage wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop auf ihre Struktur und chemische Zusammensetzung hin untersucht. Da die Rohre in regelmäßigen Abständen abgereinigt werden (siehe auch [12]), entspricht der Zustand des Belags zur Zeit der Entnahme einer Verweildauer von ca. drei Monaten in der Anlage. Um festzustellen, ob die Sondenproben repräsentativ für die Überhitzerrohre aus der Anlage sind wurde der auf dem Überhitzerrohr gefundene Aufbau des Korrosionsprodukts mit dem eines korrodierten Sondenrings verglichen, der ebenfalls drei Monate unter gleichen Bedingungen im Abgas war.

Abbildung 4.7 zeigt den Aufbau des Korrosionsprodukts im rohrnahen Be-



reich eines Überhitzerrohrs der MVA Schweinfurt nach dreimonatigem Verbleib in der Anlage.

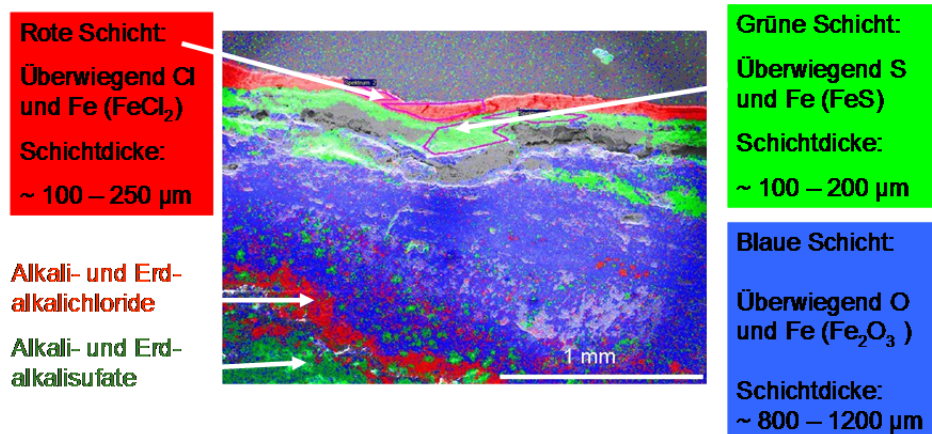


Abbildung 4.7: Chemische Zusammensetzung der Korrosionsgrenzschicht zwischen Stahl und Belag eines Überhitzerrohrstücks (MVA Schweinfurt, Querschnitt); Jede Farbe entspricht einem Element: **Chlor**, **Schwefel**, **Sauerstoff** (3.Zug, 550°C Abgastemperatur, 430°C Rohrwandtemperatur)

Die nachgewiesenen Phasen sind in ausgeprägten Schichten angeordnet. Unmittelbar an das Rohr anschließend findet sich eine dichte  $\text{FeCl}_2$ -Schicht, die eine Dicke von 100 - 250  $\mu\text{m}$  (abhängig von der Position auf der Rohroberfläche relativ zur Anströmrichtung) aufweist. Daran schließt sich eine eisen- und schwefelreiche Schicht an, die als  $\text{FeS}_x$  ( $x \leq 1$ ) identifiziert wurde, und deren Dicke 100 - 200  $\mu\text{m}$  beträgt. Darauf liegt eine Eisenoxidschicht (die Eisenoxidschicht kann aus  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oder einem Gemisch dieser Verbindungen bestehen) von 800 - 1200  $\mu\text{m}$  Dicke. Ab etwa der Mitte ist die Oxid-Schicht mit Alkali- und Erdalkalichloriden durchsetzt, weiter außen liegt ein dichter Bereich von Alkali- und Erdalkalichloriden vor, an den sich entsprechende Sulfate anschließen.

Wichtig für die Beurteilung des Korrosionsprozesses ist neben dem oben beschriebenen, immer wieder gefundenen Schichtaufbau, dass nahe der Korrosionsfront praktisch keine anderen chemischen Elemente auftauchen als die

genannten, Eisen, Sauerstoff, Chlor, etwas weiter außen Schwefel, Alkalimetalle (Natrium und Kalium) sowie Calcium.

Dies stützt die Befunde der thermischen Analyse, die keine Indikationen für schmelzflüssige Phasen ergab. Wie die unten beschriebenen thermodynamischen Rechnungen ergeben, ist für Verbindungen dieser Elemente bei den Temperaturen der Rohrwand keine Schmelze zu erwarten.

#### 4.1.4 Vergleich von korrodierten Überhitzerrohren mit Sondenkörpern

Im Vergleich von Überhitzerrohren und Sondenkörpern zeigt sich eine fast identische Schichtstruktur des Korrosionsproduktes. Wobei die sowohl die Sonde als auch die Überhitzer gleich lang dem Abgas unter gleichen Bedingungen in der Anlage ausgesetzt waren (Abbildung 4.8). Man findet auf den Sondenringen wie auf den Überhitzerrohren eine Schichtfolge Eisenchlorid, Eisensulfid und Eisenoxid. Dabei fällt auch hier auf, dass sich die Eisenoxidschicht als Funktion des Abstands von der Rohrwand noch einmal in zwei Bereiche unterteilen lässt: unmittelbar an die Eisensulfidschicht anschließend liegt eine fast reine Eisenoxidschicht vor, während in größerer Entfernung ein Gemisch von Eisenoxid und Alkali- und Erdalkalisulfaten auftritt.

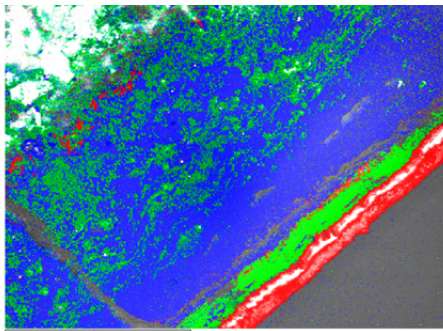


Abbildung 4.8: Schichtaufbau an Sonde nach 3 Monaten (3. Zug: 550°C Rauchgastemperatur; 430°C Oberflächentemperatur) mit ausgeprägter Eisensulfidschicht und der typischen Zweiteilung der Eisenoxidschicht

Eine mögliche Erklärung hierfür bietet ein Schichtwachstum der Eisenoxidschicht von der Rohrwand nach innen durch Einwärtsdiffusion von Sauerstoff, wodurch früher gebildete Sulfate und abgelagerte Chloride scheinbar nach außen transportiert werden (gelegentlich als topotakisches Wachstum

bezeichnet), während der äußere Bereich des Oxids sich durch Eisentransport nach außen gebildet hat (epitaktisches Wachstum) und dabei vorhandene Ablagerungen überwächst. Die Eisensulfidschicht ist nicht in allen Bereichen gleich stark ausgeprägt, wie Abbildung 4.10 zeigt. Auch im Fall der Sonde zeigt sich wie bei dem Überhitzerrohr der MVA Schweinfurt eine erhöhte Konzentration von Chloriden am äußeren Rand der Eisenoxidschicht.

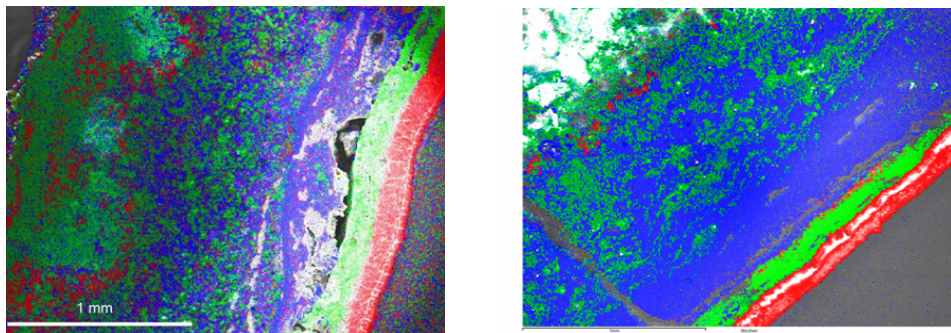


Abbildung 4.9: Überlagerung der Elementverteilungsbilder von **Chlor**, **Schwefel** und **Sauerstoff** an der Grenzschicht zwischen Stahl und Korrosionsprodukt auf einem Überhitzerrohr (links) das insgesamt ca. zwei Jahre, nach dem Abreinigen noch drei Monate in der Anlage (550°C Rauchgastemperatur, 430°C Rohrtemperatur) und einem Sondenring der bei gleichen Bedingungen ca. drei Monate in der Anlage war

Abbildung 4.9 zeigt Überlagerungen der Verteilungen von Chlor, Schwefel und Sauerstoff an der Grenzschicht zwischen Stahl und Korrosionsprodukt auf einem Überhitzerrohr und einem Sondenring, die ungefähr gleich lang dem Abgas unter gleichen Bedingungen ausgesetzt waren. Die Schichtstruktur ist in beiden Fällen gleich. Aus der chemischen Analyse mittels EDX ergibt sich auch für die einzelnen Schichten die gleiche Zusammensetzung. Die Ergebnisse der Sondenmessungen können aus diesem Grund als repräsentativ für die Überhitzerrohre angesehen werden.

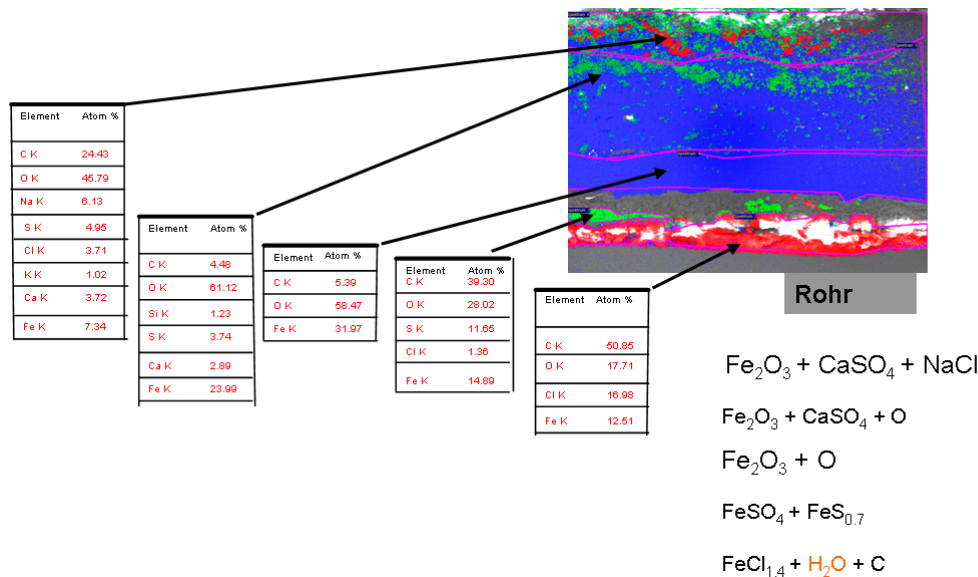


Abbildung 4.10: Schichtaufbau an einem Sondenring nach 3 Monaten mit schwach ausgeprägter Eisensulfidschicht; unten im Bild ist der Stahl zu sehen - oben der Belag (3. Zug; Rohrtemperatur=430°C; Rauchgastemperatur=550°C)

#### 4.1.5 Zeitliche Entwicklung des Schichtaufbaus im Korrosionsprodukt auf Sondenkörpern (GKS)

Um die Frage der Entstehung eines solchen Schichtaufbaus zu klären, wurden die Möglichkeiten der Sonde genutzt, Proben für beliebige Zeitspannen in das Abgas einzubringen. Es wurden mit Hilfe der Sonde nun 15Mo3 Ringe gleichen Durchmessers für die folgende Zeitdauern  $\Delta t$  in die Nähe des Überhitzers gebracht und anschließend analysiert:  $\Delta t = 5\text{min}, 0.5\text{h}, 1\text{h}, 4\text{h}, 12.5\text{h}, 20.5\text{h}, 10\text{d}, 3\text{ Wochen und } 6\text{ Wochen}$ . Um sicher zu gehen, dass vor allem bei den kurzen Zeiten keine Verfälschungen durch Aufheizverzögerungen auftraten, wurde die Sonde vor dem Einbau in die Anlage in einem separaten Ofen an Luft auf die Betriebstemperatur von 430°C gebracht.

Die folgenden Abbildungen zeigen einige repräsentative Beispiele.

Abbildung 4.11 zeigt die Analyse eines Rings nach halbstündigem Verbleib

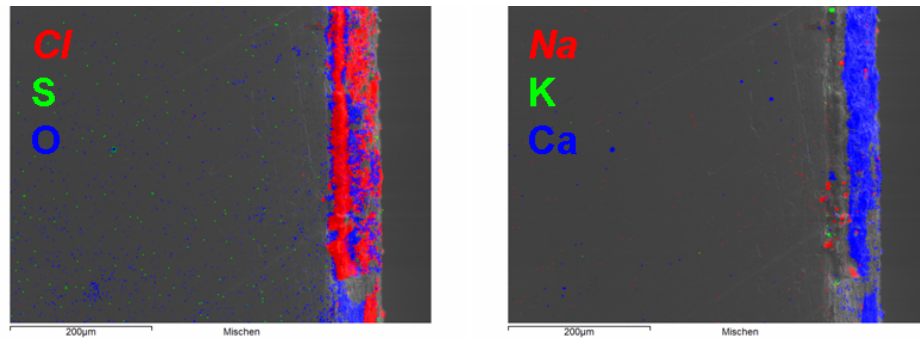


Abbildung 4.11: Elementverteilungsbilder aus der REM/EDX Analyse eines Rings nach 0,5 h Verbleib in der Anlage (3.Zug; 430°C Rohrwandtemperatur/ 550°C Rauchgastemperatur)

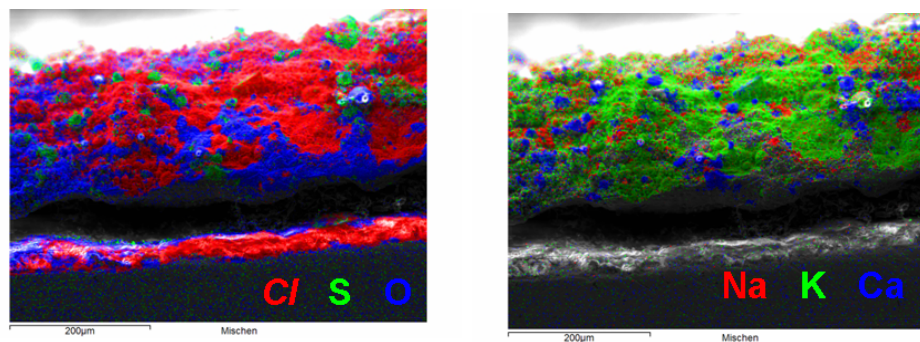


Abbildung 4.12: Elementverteilungsbilder aus der REM/EDX Analyse eines Rings nach 20,5 -stündigem Verbleib in der Anlage (3.Zug; 430°C Rohrwandtemperatur/ 550°C Rauchgastemperatur)

in der Anlage. Auf den Bildern sind jeweils die Überlagerungen der Elementverteilungen von Chlor, Schwefel und Sauerstoff bzw. Natrium, Kalium und Calcium zu sehen. Jede Farbe steht dabei für ein Element, wie auf dem jeweiligen Bild angegeben. Die Analyse zeigt die Existenz einer wohl ausgebildeten  $FeCl_2$  - Schicht nach bereits einer halben Stunde, in der keine anderen Kationen in signifikanter Konzentration nachgewiesen werden konnten. Interessant ist die Tatsache, dass im gezeigten Bereich in der an die  $FeCl_2$  -Schicht angrenzenden Schicht nur  $Ca$  und  $O$  nachgewiesen wird, und kein Schwe-



fel auftritt. Es ist naheliegend, die Entstehung der Eisenchloridschicht einer Reaktion zwischen Eisen (Eisenoxid) und  $CaCl_2$  (deponiert in Form von auftreffenden Partikeln) zuzuordnen. Auffällig ist ein hoher Kohlenstoffanteil in Rohrnähe, der eventuell auf reduzierende Bedingungen, verursacht durch die Präsenz von Kohlenwasserstoffen während der Reaktion hindeutet. Die Möglichkeit einer Reaktion von  $Fe$ ,  $O$ , und  $CaCl_2$  zu  $FeCl_2$  und  $CaCl_2$  wird auch durch thermodynamische Gleichgewichtsrechnungen bestätigt (siehe Kapitel 6.1).

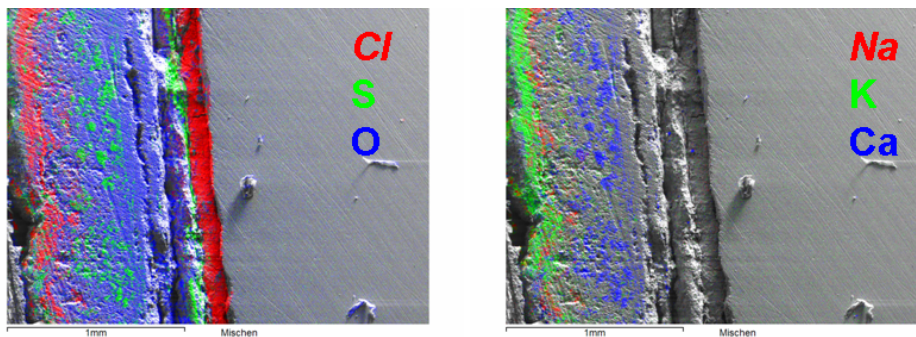


Abbildung 4.13: REM/EDX Analyse eines Rings nach 10- tägigem Verbleib in der Anlage (3.Zug; 430°C Rohrwandtemperatur/ 550°C Rauchgastemperatur)

Nach 20.5 - stündigem Verbleib in der Anlage (Abbildung 4.12) findet man weiter eine wohl definierte  $FeCl_2$  - Schicht, darauf eine nun weiter angewachsene Eisenoxidschicht. Weiter außen liegend befindet sich ein Gemisch von Alkali- und Erdalkalichloriden und -sulfaten.

Nach zehn Tagen (Abbildung 4.13) tritt im Anschluss an die  $FeCl_2$  - Schicht und die Eisenoxidschicht eine zusätzliche geschlossene schwefelhaltige Schicht, wahrscheinlich in Form von Sulfaten ( $Ca$ ,  $Na$ ,  $K$ ) auf. Im weiteren Verlauf entwickelt sich der Schichtaufbau zu dem in Abbildung 4.9 gezeigten. Der Verlauf des Wachstums der Schichtdicken von Eisenchlorid und Eisenoxid ist in Abbildung 4.14 dargestellt. Nach einem anfänglichen starken Anstieg der Schichtdicken beobachtet man, dass die  $FeCl_2$  - Schichtdicke nach rund 200 h, die  $Fe_2O_3$  - Schichtdicke nach rund 600 h sättigt. Da der Abtrag weiterhin zunimmt bedeutet das, dass die Eisenoxidschicht sich

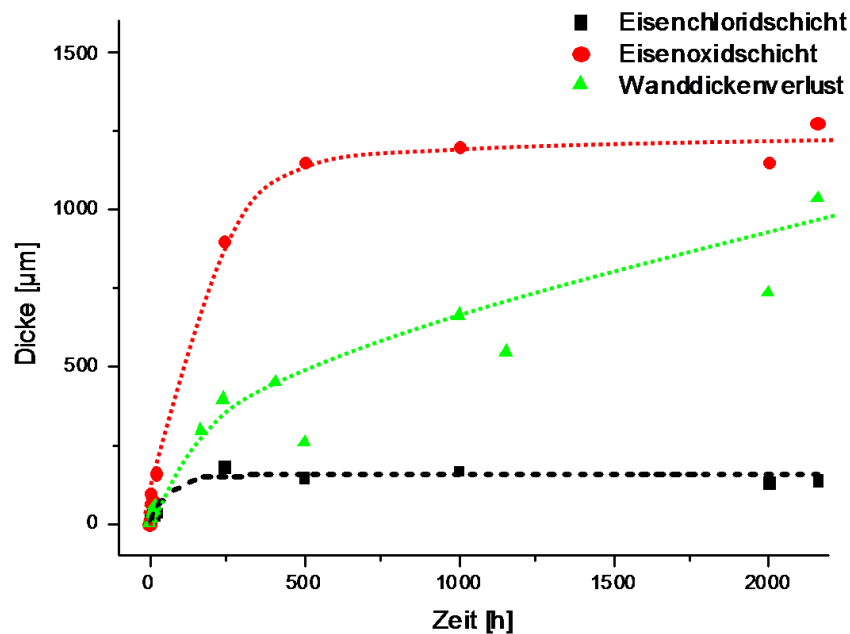


Abbildung 4.14: Variation der Schichtdicken und des Abtrags als Funktion der Zeit. Die Chloridschicht sättigt nach ca. 200h, die Oxidschicht nach etwa 400h, während die Abzehrung fortschreitet. (3.Zug; 430°C Rohrwandtemperatur/ 550°C Abgastemperatur)

mit zunehmendem Abstand von der Rohrwand wieder auflöst. Analysen im Abstand  $2\text{mm} < d < 6\text{mm}$  zeigen nur noch kleine Eisenkonzentrationen und auch nur eine vernachlässigbare Chlorkonzentration (siehe Abbildung 4.15).

#### 4.1.6 Zeitentwicklung der chemischen Zusammensetzung des Belags

Chemische und morphologische Eigenschaften der Partikel im Abgas wurden in [11] im Detail untersucht. Zum Abscheideverhalten von Partikeln unterschiedlicher Größe und damit verbunden unterschiedlicher Zusammensetzung der Beläge gibt es in der Literatur unterschiedliche Aussagen. Um festzustel-

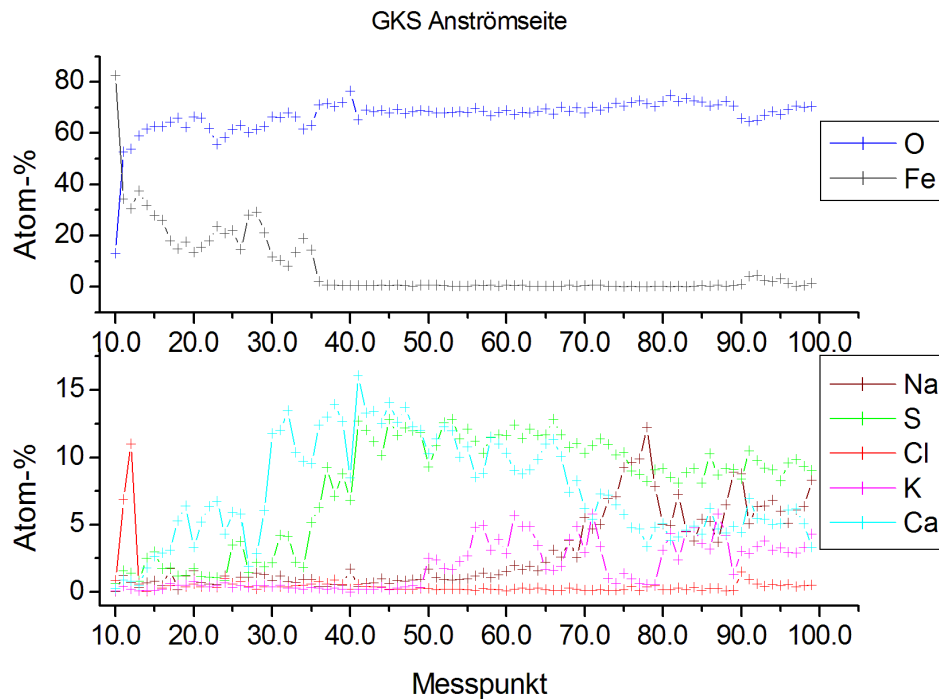


Abbildung 4.15: Verteilung der dominanten Elemente vom Stahl (links) bis zur Belagsoberfläche (rechts) eines Sondenrings, der drei Monate in der Anlage war; die Messpunkte sind äquidistant auf einer Linie (ca. 4cm) von innen nach außen verteilt (3.Zug; 430°C Rohrwandtemperatur/ 550°C Abgastemperatur)

len ob sich die Belagszusammensetzung mit der Zeit verändert, wurde ein Mittelwert der Belagszusammensetzung der Sondenringe aus den Kurzzeitversuchen von 5 min bis 1272 h ermittelt. Abbildung 4.16 zeigt die zeitliche Entwicklung der Zusammensetzung des Belags gemittelt über den ganzen Sondenring.

Man erkennt, dass der Calciumanteil anfangs sehr hoch liegt, während Alkalielemente (insbesondere Natrium) erst mit Verzögerung auftreten. Dies weist darauf hin, dass Calciumsalze auf dem blanken Stahl eine höhere Haftwahrscheinlichkeit haben. Die anionischen Anteile sind (neben Sauerstoff) anfangs vom Chlor dominiert, während erst nach geraumer Zeit ein nennens-



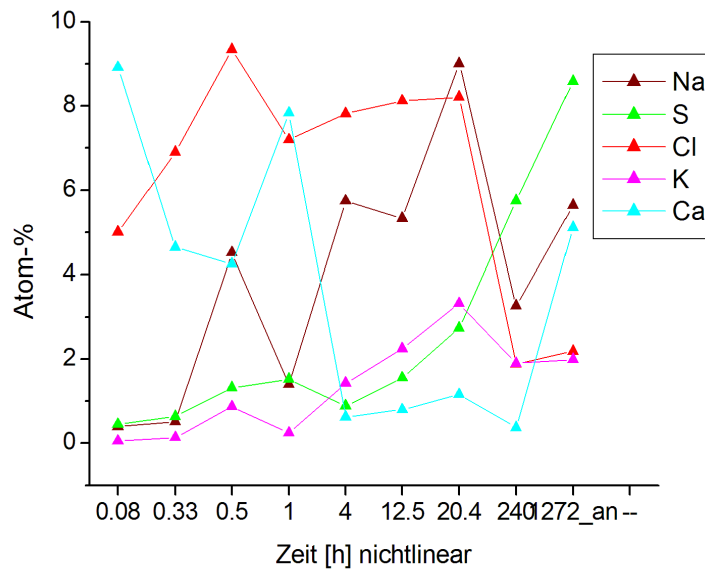


Abbildung 4.16: zeitliche Entwicklung des Belagsaufbaus im GKS (3. Zug, Endüberhitzer, Abgastemperatur 550°C, Rohrwandtemperatur 430°C)

werter Schwefelanteil gefunden wird. Letzteres lässt sich mit der fortschreitenden Sulfatierung der Chloridablagerungen erklären. Auffällig ist, dass die Abnahme des relativen *Cl*-Anteils nach ca. 200 h zusammenfällt mit dem Einschwenken der Chloridschichtdicke auf einen konstanten Wert. Eine konstante Dicke der Chloridschicht bei gleichzeitig anwachsender Gesamtdicke des Belags bedeutet einen Abfall des relativen *Cl*-Gehalts im Belag.

#### 4.1.7 Belagsaufbau bei Absenkung der Rohrberflächentemperatur

In den verschiedenen Teilen der Anlage herrschen sehr unterschiedliche Rauchgas- aber auch Rohrwandtemperaturen. Um zu klären, welcher der beiden Parameter ausschlaggebend ist, wurde an der Korrosionssonde in Zug drei (d.h. bei einer Rauchgastemperatur von ca. 600°C) die Rohrwandtemperatur auf 280°C abgesenkt. Dies entspricht etwa der Wandtemperatur von

Verdampferheizflächen. Der Belag, der sich bei der niedrigeren Temperatur gebildet hat wurde elektronenmikroskopisch untersucht. Die dabei gemessene Elementverteilung zeigt Abbildung 4.17.

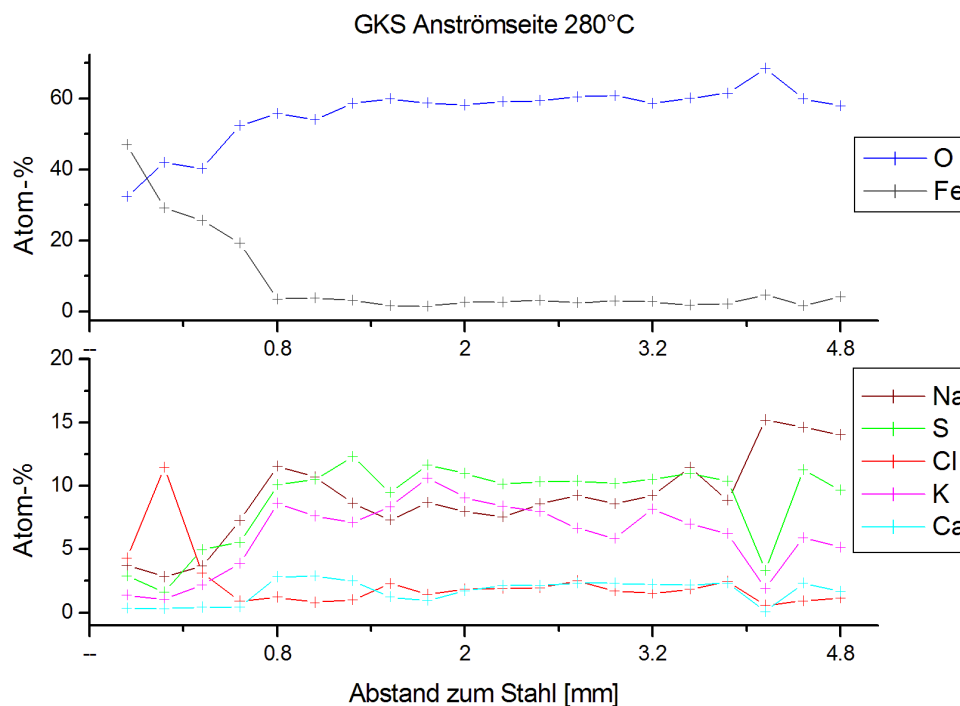


Abbildung 4.17: Elementverteilung der wichtigsten über den Belag eines Sondenrings, der bei 280°C sechs Wochen in der Anlage war (GKS Linie 11, 3.Zug, 17,5m, Abgastemperatur 550°C, Rohrwandtemperatur 280°C)

Im Vergleich mit der Elementverteilung (siehe Abbildung 4.18) im Belag eines von einem Verdampfer aus der Anlage BG entnommenen Belagsstücks zeigt sich ein großer Unterschied im Schwefel zu Chlor Verhältnis. Während im Belag auf der Sonde, mit Ausnahme des Bereichs der inneren Eisenchloridschicht, der Chlorgehalt im Mittel bei ca. zwei Atomprozent liegt, beträgt der Chloranteil auf dem Überhitzer in Rohrnähe bis ca. 30 mm vom Rohr entfernt mehr als 15 Atomprozent. Weiter außen sinkt der mittlere Chlорanteil auf Werte zwischen fünf und zehn Atomprozent. Im Gegensatz dazu

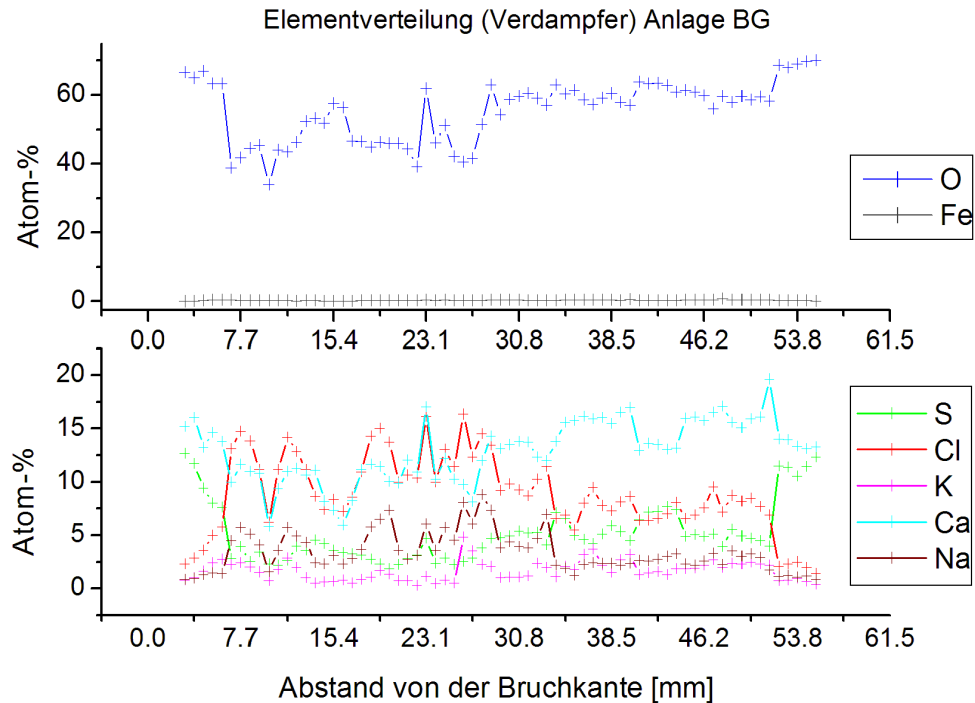


Abbildung 4.18: Elementverteilung der wichtigsten über ein Stück Belag (ohne Korrosionsprodukt) einer Verdampferheizfläche von der Bruchkante (links) bis zur Belagsaußenseite (rechts) (Anlage BG, Rohrwandtemperatur 280°C)

ist der Schwefelanteil auf der Sonde über den ganzen Belag (ohne Korrosionsprodukt) mehr als doppelt so hoch wie im Verdampferbelag. Das deutet darauf hin, dass auf der Sonde die Chloride bis fast ganz innen weitergehend sulfatiert sind im Gegensatz zu denen auf dem Verdampfer der Anlage BG. Möglicherweise ist das auf eine höhere Rauchgastemperatur an der Sonde im Vergleich zum Verdampfer zurückzuführen, weil dadurch die Sulfatierung schneller voranschreitet. Insbesondere sind die unterschiedlichen Gehalte an *Ca* und den Alkalien *Na* und *K* noch nicht erklärbar.

### 4.1.8 Belagsaufbau unter veränderter Rauchgaszusammensetzung

Um möglichst flexibel und unabhängig vom tatsächlichen Geschehen im Brennbett verschiedene Einflüsse von Veränderungen der Abgaszusammensetzung auf das Korrosionsgeschehen erforschen zu können, wurde eine Vorrichtung (siehe Abbildung 4.19) konstruiert, mit der es möglich war, durch die Einbringung von Aerosol die Abgaszusammensetzung lokal an der Sondenspitze zu verändern. Bei dem im Dezember 2006 durchgeführten Versuch [12] [13] wurde aus einer 1,2 molaren NaCl Lösung mittels eines Ultraschallverneblers ein Aerosol erzeugt. Dieses Aerosol wurde mit Hilfe von Luft als Trägergas durch ein Rohr direkt an der Sondenspitze ins Abgas eingedüst.

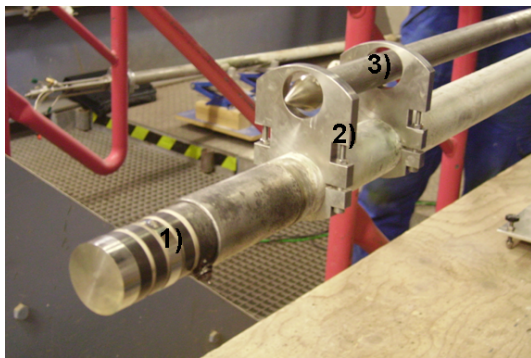


Abbildung 4.19: Korrosionssonde mit Aerosolzuführung:  
 1) Sondenkopf  
 2) Halterung und Fixierung des Zuleitungsrohres  
 3) Zuleitungsrohr mit Öffnung

Es wurden ca. 0.5 ml/min Kochsalzlösung als Aerosol eingedüst. Dies konnte auch nachträglich verifiziert werden: der Flüssigkeitsverlust im Vorratsbehälter betrug ca. 7l, die Laufzeit war 9 Tage, also  $7000\text{ml}/(9 \cdot 24 \cdot 60)$  min, was gut die 0.5 ml/min reproduziert. Der NaCl-Gehalt betrug 3kg auf 45l, also 66.7 g/l entsprechend 33,4 mg/min NaCl. Das Aerosol trat durch einen 5cm langen Schlitz von 5mm Breite aus. Dieser zusätzliche Eintrag sollte auf die darüberliegenden Rohre nur einen minimalen Effekt haben, wie folgende Abschätzung zeigt:

nimmt man als eine untere Abschätzung an, dass sich das Aerosol auf eine Fläche von  $100\text{ cm}^2$  verteilt, wird eine solche Fläche (bei einer Rauchgasgeschwindigkeit von 5m/s) pro Minute von  $3\text{ m}^3$  Rauchgas angeströmt. Ent-

halten diese 2g Partikel pro  $\text{m}^3$  beträgt die Partikelfracht 6 g/min. Wenn der *NaCl*-Gehalt in den Partikeln 10% (vermutlich deutlich mehr) ist, wäre der Eintrag an *NaCl* durch das Rauchgas 600 mg/min, also zwanzigmal so hoch, wie der Eintrag durch das Aerosol. Auf dem Sondenrohr wird das Aerosol dagegen weitgehend ungestört deponiert: die hier getroffene Fläche beträgt ca.  $5 \text{ cm}^2$ , die auftreffende Partikelfracht beträgt 0.3 g/min, entsprechend obiger Abschätzung also 30 mg/min Cl, so dass dieser Wert etwa verdoppelt wurde.

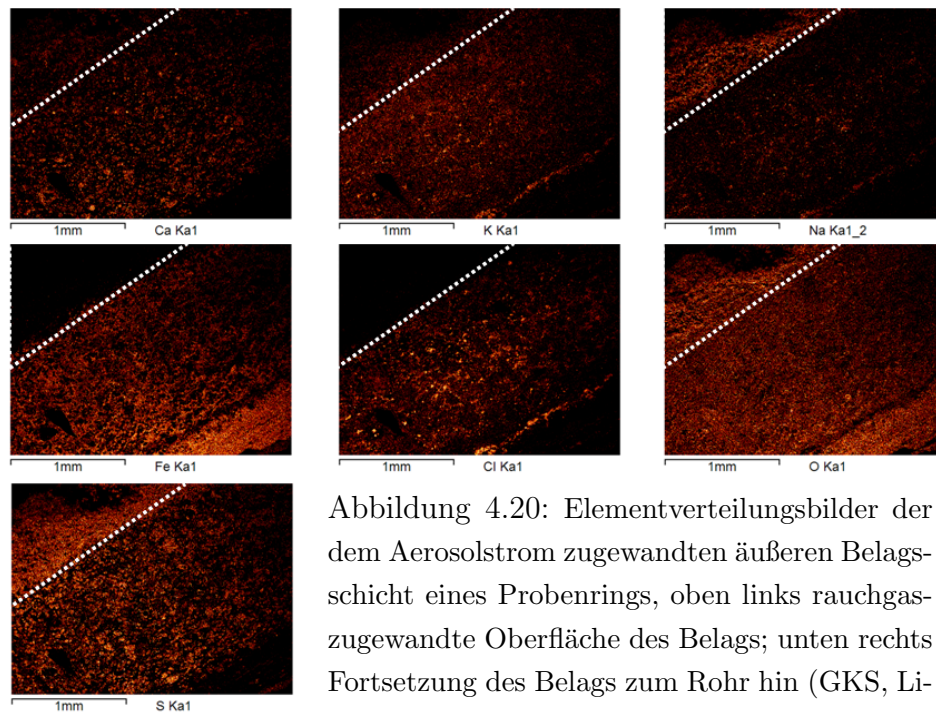


Abbildung 4.20: Elementverteilungsbilder der dem Aerosolstrom zugewandten äußeren Belagschicht eines Probenrings, oben links rauchgaszugewandte Oberfläche des Belags; unten rechts Fortsetzung des Belags zum Rohr hin (GKS, Linie 11, 17.5m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur  $430^\circ\text{C}$ )

In Abbildung 4.20 sind Elementverteilungsbilder von Probenringen zu sehen, die direkt dem Aerosolstrom ausgesetzt waren. Auf den Elementverteilungsbildern ist ganz außen auf dem Belag (im Bild links oben) die durch das Aerosol verursachte erhöhte Natriumkonzentration zu sehen. An dieser Stelle sieht man auch eine erhöhte Schwefelkonzentration, aber sehr wenig Chlor. Das deutet darauf hin, dass das Natriumchlorid größtenteils sulfatiert wurde.

Die dicke Chloridschicht an der Grenzfläche zwischen Korrosionsprodukt und Stahl lässt darauf schließen, dass von dem bei der Sulfatierung freigesetzten Chlor ein Teil zum Stahl gewandert ist. Auf die erhöhte Chlorfreisetzung außen auf dem Belag deutet sowohl die bis zu  $600\text{ }\mu\text{m}$  dicke Chloridschicht (siehe Abbildung 4.22) an der Korrosionsfront hin, als auch ein Chlorgehalt von mehr als 5 Atomprozent im gesamten Belag. Dieser Wert ist etwa doppelt so hoch wie der in Belägen ohne Aerosolbeaufschlagung gemessene (siehe Abbildung 4.15).

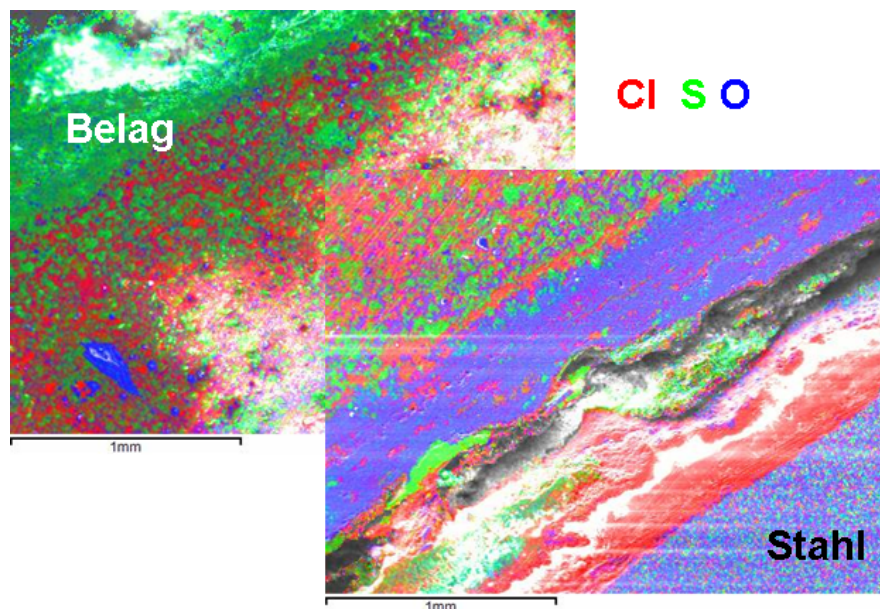


Abbildung 4.21: Überlagerung der Elementverteilungen von Chlor, Schwefel und Sauerstoff an der Grenze zwischen Stahl (rechts unten im Bild) und Belag (links oben) des Aerosolbeaufschlagten Sondenrings ( $550^{\circ}\text{C}$  Abgas-temperatur,  $430^{\circ}\text{C}$  Rohrwandtemperatur)

Die quantitative Verteilung der Elemente vom Stahl bis zur Belagsoberfläche ist in Abbildung 4.22 aufgetragen. In diesem Diagramm sieht man die erhöhte Chlorkonzentration nahe am Rohr. Der Chloranteil liegt fast über den ganzen Belag hinweg bei mehr als 5 Atomprozent.

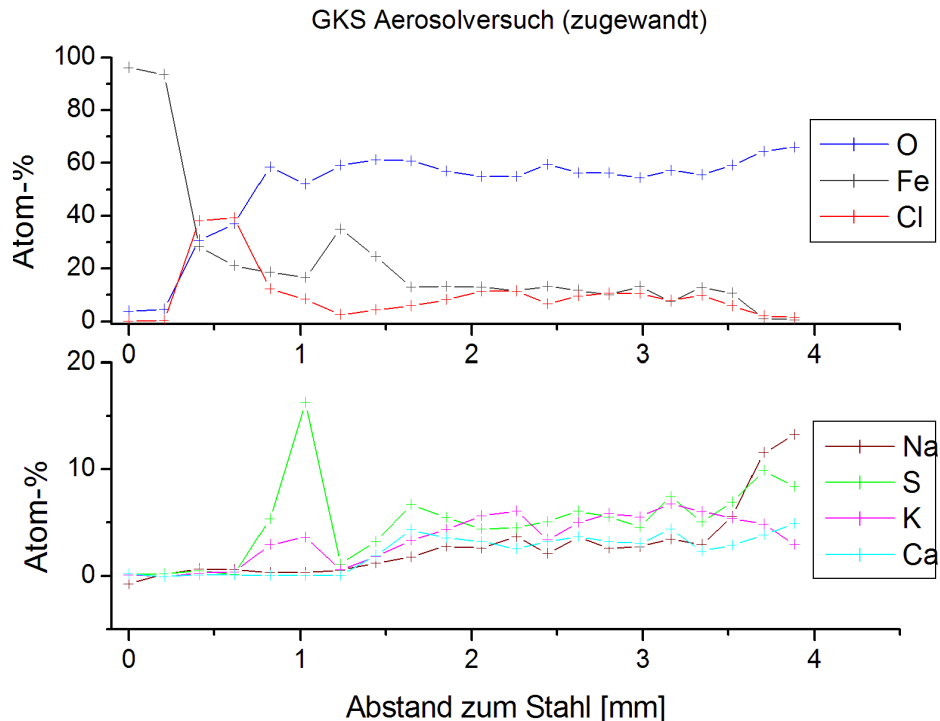


Abbildung 4.22: Sonde aus dem Versuch mit  $NaCl$ -Dosierung: Verteilung der relevanten Elemente von der Stahloberfläche (links) bis zur Belagsoberfläche (rechts) in Atomprozent; Seite die direkt dem Aerosolstrom ausgesetzt war. (GKS Linie 11, 3.Zug, 17,5m, Abgastemperatur 550°C, Rohrwandtemperatur 430°C)

#### 4.1.9 Nachreaktionen des Korrosionsprodukts und des Belags bei 430°C an Luft

Mit den bisherigen Messungen ist ziemlich genau bekannt, wie sich die Korrosions- und Belagsschichten mit der Zeit ausbilden. Um zu klären, ob der Korrosionsprozess ohne Nachlieferung von Chlor mittels einer anfänglich gebildeten  $FeCl_2$ -Schicht autokatalytisch weiterläuft, wurde eine Sonde, die mehrere Wochen in der Anlage eingebaut war aus dem Rauchgas entnommen und ohne abzukühlen in einen Muffelofen eingebaut. Die Potentiostatischen Messungen wurden währenddessen nicht unterbrochen [13]. Die Temperatur im Ofen wurde auf 430°C gehalten um mögliche Einflüsse durch Tempera-



turveränderung zu vermeiden (siehe auch [38]).

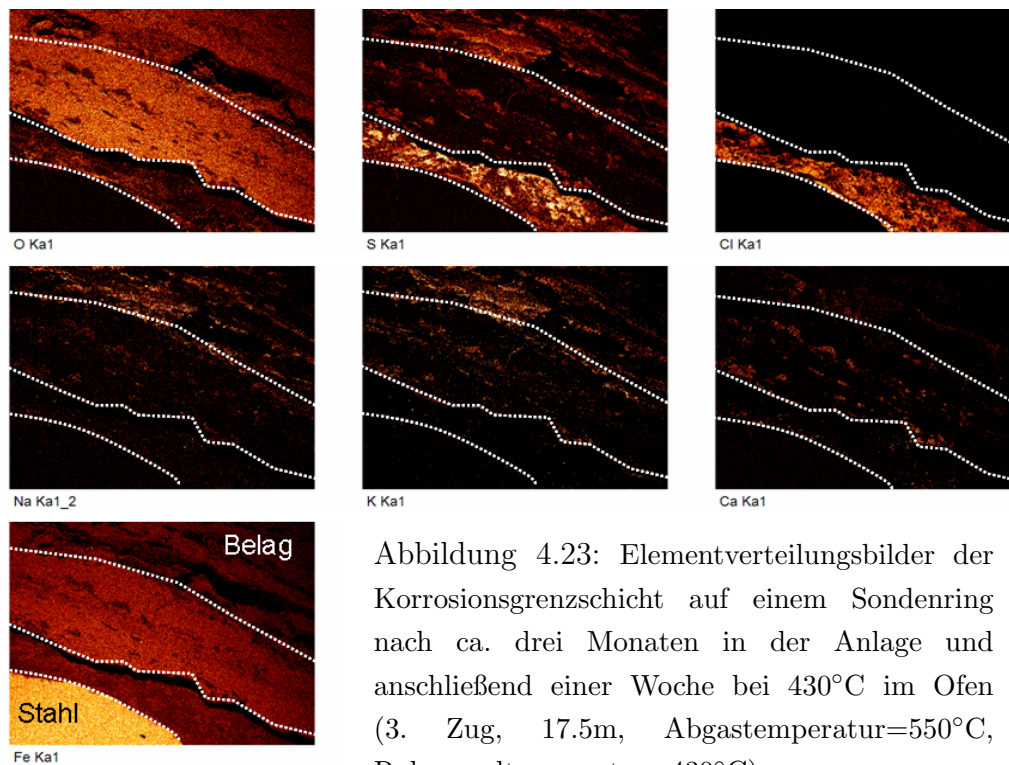


Abbildung 4.23: Elementverteilungsbilder der Korrosionsgrenzschicht auf einem Sondenring nach ca. drei Monaten in der Anlage und anschließend einer Woche bei 430°C im Ofen (3. Zug, 17.5m, Abgastemperatur=550°C, Rohrwandtemperatur=430°C)

Wie in Abschnitt 4.2.5 dargestellt, fällt der Korrosionsstrom innerhalb weniger Tage auf einen geringen Wert, da kein weiteres *Cl* nachgeliefert wird. Anschließend wurde die Struktur der Korrosionsfront im REM/EDX analysiert. Abbildung 4.23 zeigt Elementverteilungsbilder der Korrosionsgrenzschicht zwischen Rohr (links unten) und Belag (rechts oben) nach diesem Experiment. In den Elementverteilungen ist immer noch eine ausgeprägte Chloridschicht zu erkennen. Im Gegensatz zu den Chloridschichten, die auf Proben aus der Anlage gefunden werden, ist diese Schicht stark mit Schwefel durchsetzt. Über dieser Chloridschicht ist wie immer eine sehr sauerstoffreiche Schicht zu finden. Da sich in dieser Schicht außer Sauerstoff und Eisen noch Schwefel, Natrium, Kalium und Calcium befinden, kann man davon ausgehen, daß es sich dabei um eine mit Natrium-, Kalium- und Calciumsulfat durchsetzte Eisenoxidschicht handelt.



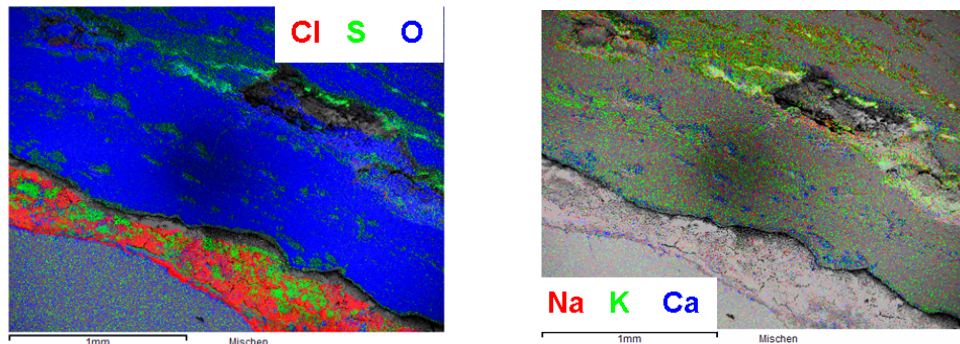


Abbildung 4.24: Überlagerung der Elementverteilungen an der Grenzschicht zwischen Stahl und Korrosionsprodukt von Chlor, Schwefel und Sauerstoff (links) bzw. Natrium, Kalium und Calcium (rechts). Jede Farbe steht für ein Element. (Position der Sonde: 3. Zug, 17.5m, Abgastemperatur=550°C, Rohrwandtemperatur=430°C)

In Abbildung 4.24 sind Elementverteilungsbilder aus EDX Analysen der Grenzschicht zwischen Rohr und Belag überlagert. Jede Farbe entspricht einem Element. Die direkt an den Stahl angrenzende chlorreiche Schicht (rot) ist durchsetzt mit Schwefel (grün) und Sauerstoff (blau). Die vorhandene Chloridschicht wird demnach nur sehr langsam abgebaut. Hieraus ergibt sich folgendes Bild:

- Eisenchlorid und  $\text{FeS}$  reagieren unter Anwesenheit von  $\text{O}_2$  teilweise zu  $\text{FeSO}_4$
- Die verbleibende  $\text{FeCl}_2$  Schicht ist ohne Chlorangebot von außen nicht aktiv im korrosiven Angriff
- Konsistent mit dem entwickelten Modell ist für die Korrosion eine Chlorzufuhr von außen notwendig, wobei  $\text{FeCl}_2$  teilweise in  $\text{FeCl}_3$  umgewandelt wird
- Die  $\text{FeCl}_2$  Schicht wird nicht wie im Modell der aktiven Oxidation durch Reaktion mit Sauerstoff abgebaut, weil der Sauerstoff vermutlich nicht bis zur  $\text{FeCl}_2$  Schicht vordringen kann

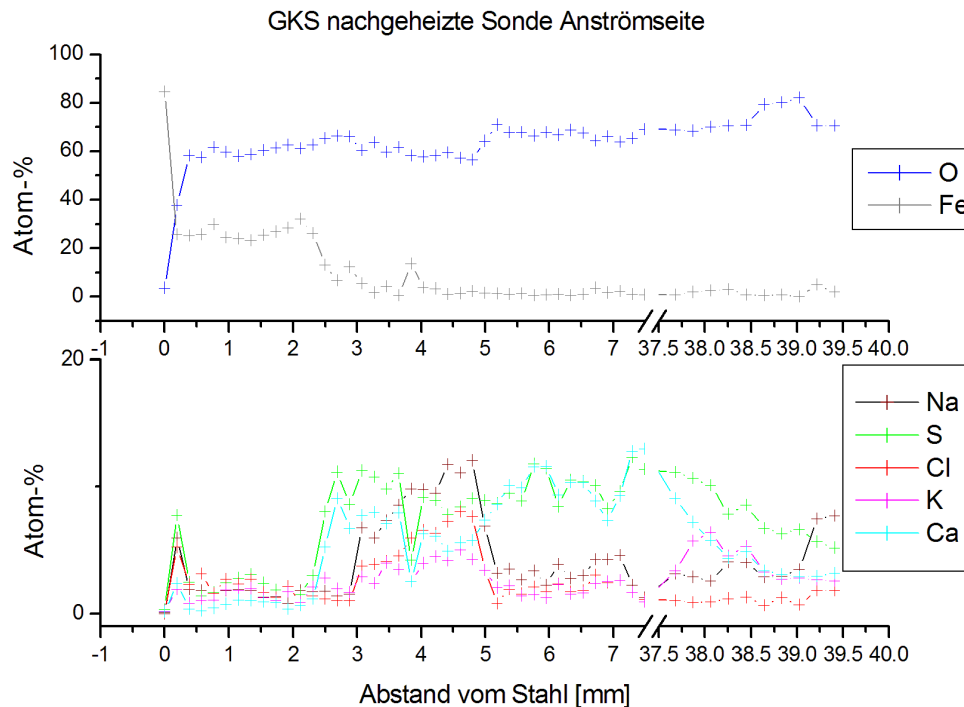


Abbildung 4.25: Konzentration der dominanten Elemente im Korrosionsprodukt und Belag vom Stahl (links) bis zur Abgas zugewandten Belagsseite (rechts) der Sondenringe von der nachgeheizten Sonde

## 4.2 Ergebnisse der elektrochemischen Messungen

Mit der in dieser Arbeit entwickelten Korrosionssonde wurden eine Vielzahl von Messungen durchgeführt, die unten aufgelistet sind. Hinzu kommt noch eine Reihe Kurzzeitversuche, bei denen keine elektrochemischen Messungen gemacht wurden, weil die Verweildauer in der Anlage zu kurz war, dass sich ein ausreichender Elektrolytbelag für die Messungen ausbildet. Neben den Messungen während des regulären Anlagenbetriebs wurde auch von der Möglichkeit der Sonde, gezielt Parameter variieren zu können, Gebrauch gemacht. Dabei wurden speziell die Auswirkungen von Parametervariationen

im Hinblick auf die in Abbildung 2.5 dargestellten Zusammenhänge, untersucht. Es wurden die folgenden Messungen durchgeführt, wobei die Messungen (a)-(i) am GKS in Schweinfurt gemacht wurden und die letzten beiden an Anlagen mit mehr bzw. weniger Korrosion [13]:

- (a) 01.04.2005 - 10.04.2005 : erste Testmessungen
- (b) 06.05.2005 - 19.05.2005: Messung während des Anfahrens der Anlage
- (c) 28.06.2005 - 18.10.2005 : erste Langzeitmessungen
- (d) 16.11. 2005 - 26.1. 2006: zwei Sonden parallel
- (e) 20.12.2005 - 19.1.2006 : Temperaturvariation der Oberflächentemperatur der Sondenspitze
- (f) 22.2.2006 - 31.5.2006: zweite Langzeitmessung
- (g) 6. 2006 - 13.9. 2006 : dritte Langzeitmessung
- (h) 30.10.2006 - 31.12.2006 : Doppelsonde (1) Aerosolexperimente
- (i) 30.10.2006 - 30.1.2007 : Doppelsonde (2) Nachheizen

#### **Zusätzliche Messungen an zwei weiteren Anlagen**

- (a) 20.4. 2006 - 22.5.2006 Anlage B (niedrige Korrosion)
- (b) 7.11. 2006 - 21.2.2007 Anlage AX (hohe Korrosion)

Bei der ersten Langzeitmessung wurde die Sonde ca. drei Monate in Schweinfurt eingesetzt. Das dabei gemessene Korrosionspotential und den Korrosionsleitwert zeigt Abbildung 4.26.

Bei der ersten Langzeitmessung wurde die Sonde ca. drei Monate in der MVA in Schweinfurt eingesetzt. Das dabei gemessene Korrosionspotential und den Korrosionsleitwert zeigt Abbildung 4.26. Man erkennt in dieser Messung während der ersten Tage einen starken Anstieg des Korrosionsstroms, der vermutlich unter anderem auf die, zu diesem Zeitpunkt stattfindende Ausbildung des leitfähigen Belags zurückzuführen ist und der damit einhergehenden geometriebedingten Erhöhung der Leitfähigkeit.

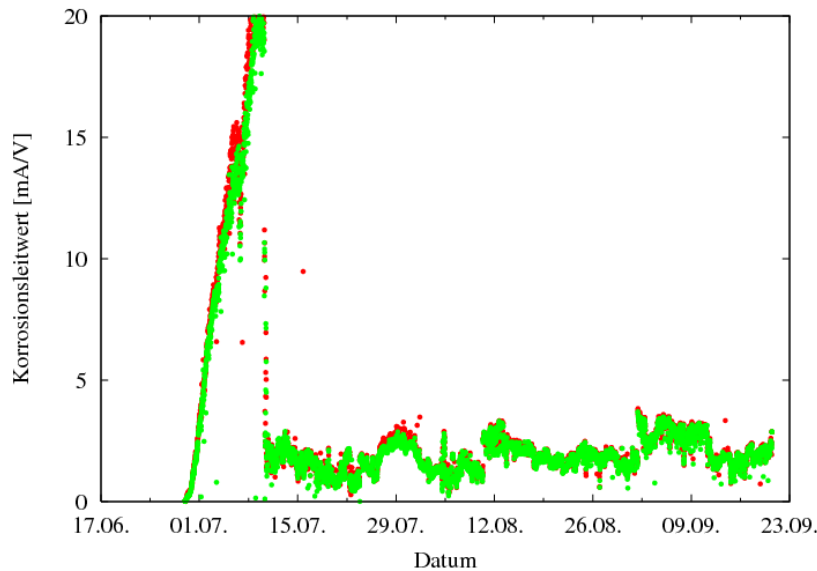


Abbildung 4.26: Korrosionsstrom und -potential vom 28.6.2005 bis 20.9.2005 (GKS, Linie 11, 17.5m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430°C)

#### 4.2.1 Potentiostatische Langzeitmessung

Dieser Anstieg zu Anfang einer Messung (Abbildung 4.26) dauert in der Regel ca. 10 Tage, wie es sich in praktisch allen später folgenden Messungen wieder zeigte (Abbildung 4.27). Dieser Anfangsanstieg wird entweder beobachtet, da sich zunächst eine stabile ionenleitende Elektrolytschicht zwischen den Messelektroden aufbauen muss, er könnte aber auch ein Hinweis auf verstärkte Korrosion in der Anfangsphase (auf dem blanken Rohr) sein. Für letzteres spricht, dass auch der Materialabtrag nach ca. 10 Tagen sichtbar geringer wird (siehe Abbildung 4.14).

Wegen dieser Anfangsphase wurde die Sonde vor allen Messungen, bei denen Parameter variiert wurden, mindestens 10 Tage unter Normalbedingungen in der Anlage gelassen, um immer den gleichen Ausgangszustand zu haben.

Bei der Messung im Sommer 2005 konnten die Besonderheiten im Korrosionssignal (siehe Abbildung 4.28) eindeutig mit Ereignissen im Betrieb der Anlage korreliert werden. Diese Korrelation wird nachfolgend anhand des

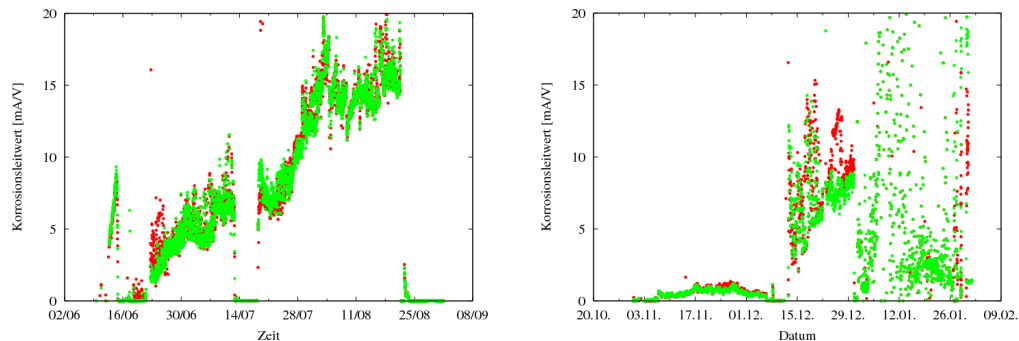


Abbildung 4.27: a: Korrosionsleitwert und -potential vom 23.6. bis 25.8.2005

b: Korrosionsleitwert und -potential von 3.11. bis 26.1.2007 (GKS, Linie 11, 17.5m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430°C)

starken Anstiegs des Korrosionsstroms am 10.8.2005 (Abbildung 4.29) genauer erläutert.

Im Vergleich mit den Betriebsdaten (Abbildung 4.29) ergibt sich eine Korrelation mit einem Ereignis am 10.8.2005. Ab ca. 6:00 Uhr gab es instabile Verhältnisse in der Feuerung. In den gemessenen Abgaswerten ist ab ca. 6 Uhr ein Anstieg im  $CO$  Signal und kurz danach mehrere kurze Erhöhungen der  $H_2O$  Konzentration zu sehen. Im Korrosionsleitwert sieht man ab ca. 8 Uhr einen sprunghaften Anstieg von ca. 0.025 mA auf einen Wert zwischen 0.05 mA und 0.06 mA. Diese Erhöhung hält ca. 5 Tage an und sinkt erst dann wieder auf das normale Niveau ab. Im Abgas herrscht nach diesem Zwischenfall eine stärker reduzierende Atmosphäre als vorher. Dadurch kann ein geringerer Anteil der, in der Gasphase und in Partikeln im Abgas vorhandenen Chloride sulfatiert werden. Die Reduzierung der Sulfatierung bewirkt eine Verringerung des Korrosionssignals. Die Chloride reichern sich im Belag an. Wenn sich die Verbrennung wieder normalisiert hat, können die Chloride wieder sulfatiert werden. Da sich aber während der Störung mehr Chloride im Belag gesammelt haben, kann durch Sulfatierung auch mehr Chlor als sonst freigesetzt werden. Dieses Chlor kann anschließend zur Korrosionsfront gelangen und dort zur Korrosion beitragen. Die um zwei Stunden verzögerte

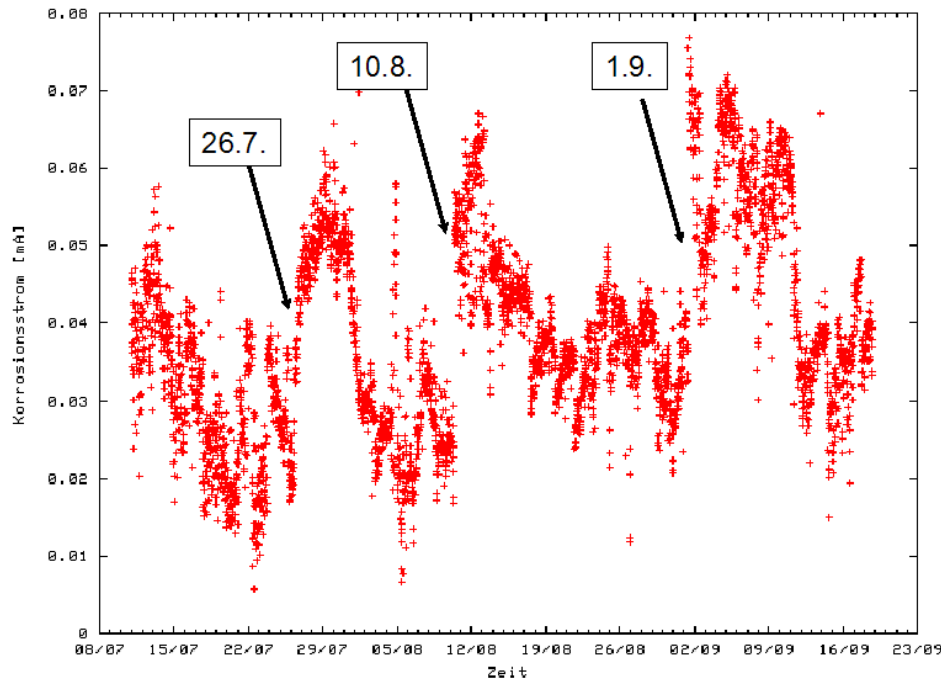


Abbildung 4.28: Korrosionsstrom  $i_0$  (aus Gleichung 3.2) über der Zeit mit 3 Ereignissen im Betrieb (GKS, Linie 11, 17.5m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430°C)

Reaktion des Korrosionssignals auf die veränderten Bedingungen ist wahrscheinlich durch die Reaktionskinetik der Sulfatierung begründet. Die angesammelten Chloride werden anschließend im Laufe von Tagen sulfatiert. Damit lässt sich der über fünf Tage erhöhte Wert des Korrosionsleitwertes erklären.

#### 4.2.2 Ergebnisse von Parallelmessungen mit zwei unabhängigen Sonden

Um zu überprüfen, ob die Messsignale der elektrochemischen Sonde vom individuellen Aufbau abhängen, aber auch, um Unterschiede durch die Einbauposition zu detektieren, wurden zwei unabhängige Sonden an eng benachbarten Positionen eingebaut. Es war in diesem Fall nicht möglich, die Sonden exakt

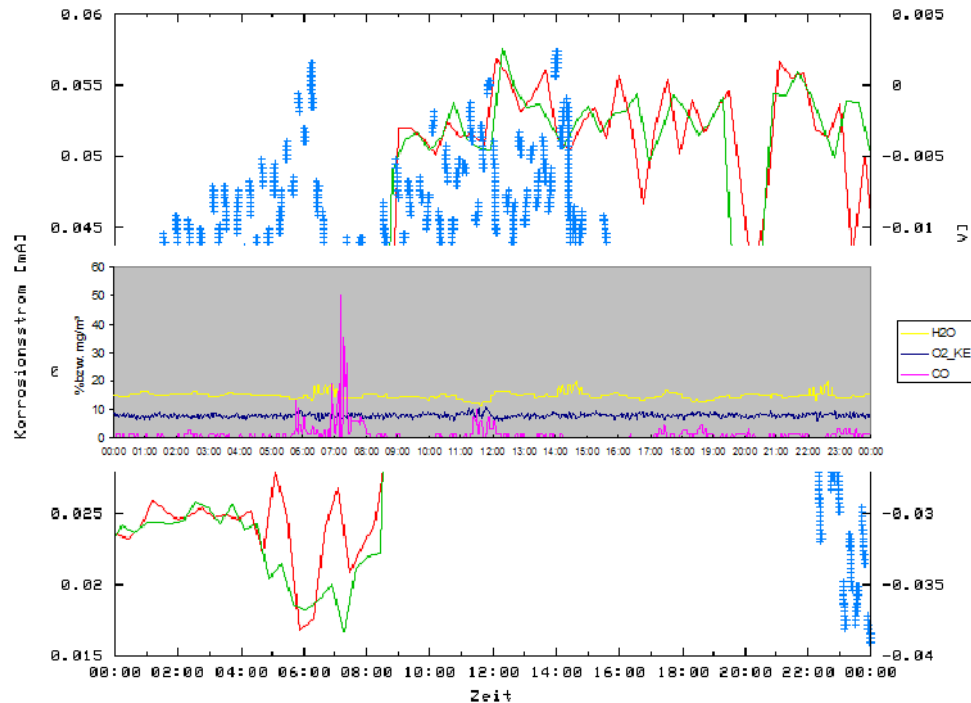


Abbildung 4.29: Korrosionsstrom aus Abbildung 4.28 korreliert mit Betriebsdaten (grau hinterlegtes Teil-Diagramm)

nebeneinander anzuordnen, sondern sie wurden leicht versetzt übereinander eingebaut. Hierdurch war die weiter oben eingebaute Sonde etwas von der unteren abgeschattet. Die in dieser Konfiguration gemessenen Korrosionspotentiale und Korrosionsleitwerte sind in Abbildung 4.30 dargestellt. Mit Sonde 1 wird die Sonde bezeichnet, die an der gleichen Position sitzt, an der auch die anderen Messungen stattfanden. Sie wird als Referenzsonde benutzt. Sonde 2 saß im Gegensatz dazu im Bereich schwächerer Anströmung. Die Abgasgeschwindigkeit und damit die pro Zeit angelieferte Partikelfracht war an der Position der zweiten Sonde um ca. 10% niedriger.

Man kann im Vergleich der beiden Kurven gut sehen, dass der Korrosionsleitwert von Sonde 2 immer deutlich unter dem von Sonde 1 bleibt, jedoch die zwei Signale denselben Schwankungen unterliegen. Das heißt, dass selbst die kleinen Schwankungen im Signal echt und nicht nur durch kurzzeitige loka-

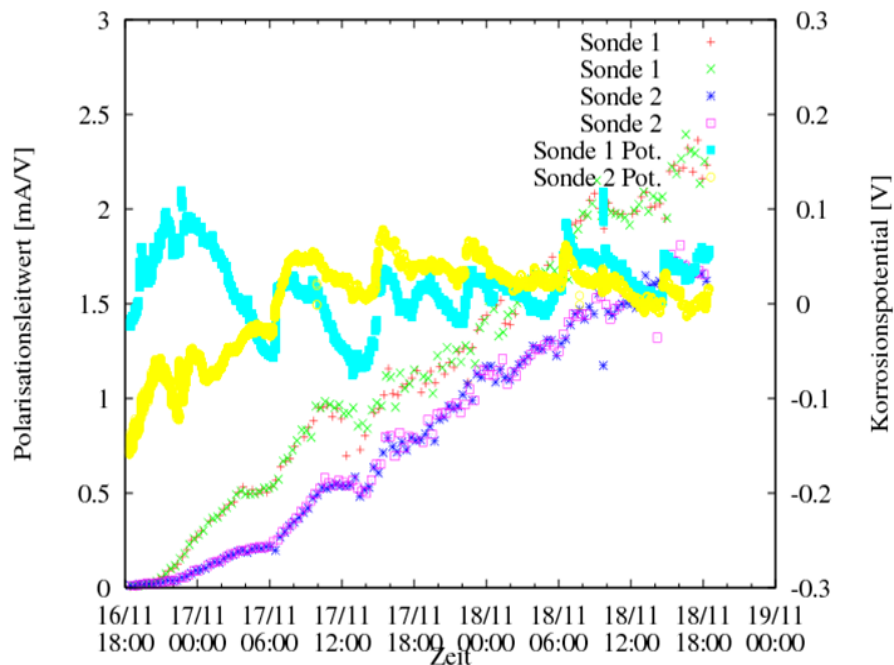


Abbildung 4.30: Korrosionsleitwert und Korrosionsspannung von zwei Sonden an unterschiedlichen Positionen (GKS, Linie 11, 17.5m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430°C)

le Veränderungen auf den Ringen verursacht sind. Die Schwankungen geben tatsächlich das durch veränderte Umgebungsbedingungen bewirkte Korrosionsverhalten wieder. Insgesamt wird die Korrosion auf beiden Sonden in gleicher Weise von Veränderungen im Abgas beeinflusst, auf der schwächer angeströmten oberen Sonde ist sie jedoch geringer.

### 4.2.3 Messung der Temperaturabhängigkeit des Polarisationswiderstands

Ein weiterer Parameter, der entscheidenden Einfluss auf die Korrosion hat, ist die Temperatur der Rohrwand und des Abgases. Durch die separate Luftkühlung im Sondenkopf ist es möglich, die Temperatur an der Sondenoberfläche zu variieren. Die Änderung der Oberflächentemperatur auf den



Messringen kann die Korrosion in verschiedener Hinsicht beeinflussen. Eine kurzzeitige Änderung der Temperatur ändert zwar die Bedingungen an der Korrosionsfront und im Belag nicht, aber die Reaktionskinetik. Wird die Temperatur jedoch über einen längeren Zeitraum verändert, kann sich im Belag und an der Korrosionsfront ein neues Gleichgewicht einstellen.

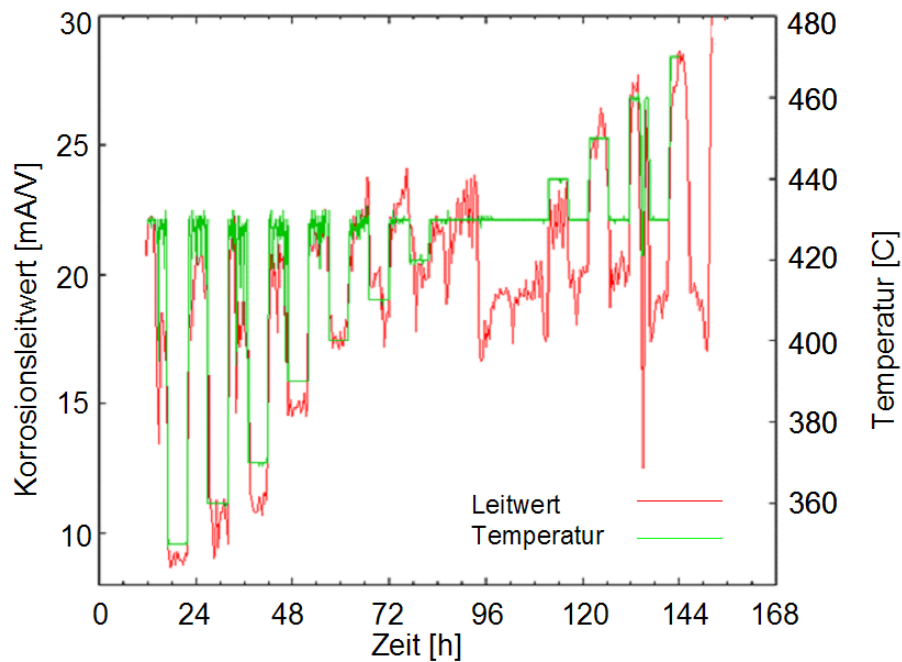


Abbildung 4.31: Verlauf des Korrosionsleitwerts (rot) und der Temperatur (grün) während kurzzeitiger Temperaturvariationen (GKS, Linie 11, 17.5m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430°C und abweichend)

In Abbildung 4.31 ist der Verlauf des Korrosionsleitwerts und der Temperatur während kurzzeitiger Temperaturvariationen zu sehen. Dazu wurde immer abwechselnd für fünf Stunden die Temperatur an der Oberfläche der Sonden- spitze abgesenkt und anschließend für fünf Stunden auf Normaltemperatur, d.h. 430°C gehalten. Die niedrigste Temperatur, die dabei erreicht wurde, war 350°C, die höchste 470°C. Die kurzen Temperaturvariationen wurden mehrmals durchgeführt. Man erkennt, dass das Korrosionssignal praktisch instantan den Temperaturveränderungen folgt, nach Rückkehr auf die Nor-

maltemperatur allerdings häufig noch einen langsamen Verlauf nach oben zeigt. In Abbildung 4.32 sind die Korrosionsleitwerte in einem Arrheniusplot aufgetragen, d.h. der Logarithmus des Leitwerts wird gegen den Kehrwert der Temperatur aufgetragen. Zusätzlich sind dort die Korrosionsleitwerte von Sondenmessungen bei 430°C und die Leitwerte der Messungen bei langfristig auf 250°C abgesenkter Temperatur mit eingezeichnet.

Für einen einfachen thermisch aktivierten Reaktionsprozess erwartet man im Allgemeinen eine Arrheniusabhängigkeit der Korrosionsrate  $k$  wie

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (4.1)$$

mit einer Aktivierungsenergie  $\Delta G$ . Durch Messung der Rate (des Polarisationsleitwerts) bei verschiedenen Temperaturen erhält man so die Aktivierungsenergie des Prozesses. Aus der Steigung der eingezeichneten Geraden kann die Aktivierungsenergie des Prozesses ausgerechnet werden. Bei den unten gezeigten Werten erhält man dabei einen Wert von 36 kJ/mol.

In einer weiteren Messung wurde die Temperatur über einen längeren Zeitraum abgesenkt. Der Korrosionsleitwert und das Korrosionspotential aus dieser Messung sind in Abbildung 4.33 zu sehen. In den ersten zwei Tagen wurde die Temperatur gegenüber der Normaltemperatur von 430°C auf ca. 250°C abgesenkt. Da diese Temperatur das Minimum darstellte, das mit der gegebenen Kühlleistung erreichbar war, ist sie starken Schwankungen bei Schwankungen der Abgastemperatur unterworfen. Die in Abbildung 4.33 sichtbaren periodischen Temperaturschwankungen sind auf die Rußbläser zurückzuführen.

In dieser Zeit liegt der Korrosionsleitwert bei einem annähernd konstanten Wert von 1,7 mA/V. Danach wurde die Temperatur wieder auf 430°C gesetzt und man sieht einen sprunghaften Anstieg des Korrosionsleitwertes um ein Vielfaches auf 25 mA/V. Dieser Wert fällt innerhalb der nächsten zwei Tage auf den üblichen Wert von 15 bis 20 mA/V ab und bleibt danach in diesem Bereich. Wie in den anderen Messungen ist auch hier die starke Temperaturabhängigkeit des Korrosionsgeschehens zu sehen. Allerdings verursacht eine Rückkehr zur Normaltemperatur einen Überschwinger im Korrosionsleitwert, der nur langsam abklingt. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist, dass bei

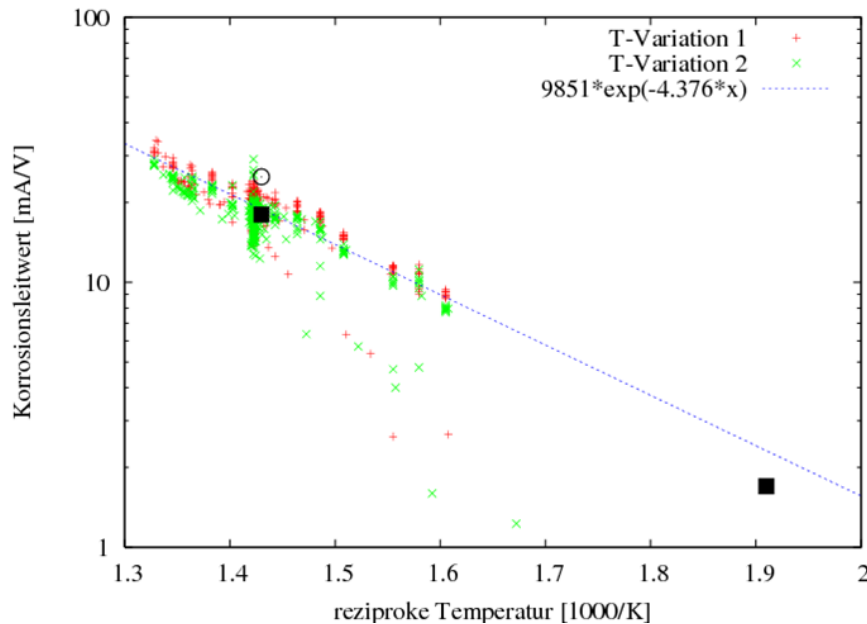


Abbildung 4.32: Arrheniusplot des Korrosionsleitwerts aus Abbildung 4.31 mit eingezeichnet ist der Leitwert bei 430°C (schwarzes Quadrat) und der Leitwert nachdem die Sondentemperatur von 250°C wieder auf 430°C gesetzt wurde (Kreis)(Abb. 4.33)

der niedrigen Temperatur an der Rohrwand auch die Temperatur des Belags deutlich erniedrigt war und hierdurch die Sulfatierung der angelagerten Chloride verlangsamt ist, so dass diese sich im Belag anreichern können und dann bei Temperaturerhöhung verstärkt Chlor freisetzen.

#### 4.2.4 Verhalten des Polarisationswiderstands unter gezielter Variation der Abgaszusammensetzung

Um möglichst flexibel und unabhängig vom tatsächlichen Geschehen im Brennbett verschiedene Einflüsse von Veränderungen der Abgaszusammensetzung auf das Korrosionsgeschehen erforschen zu können, wurde eine Vorrichtung (siehe Abbildung 4.19) konstruiert, mit der es möglich war, durch die Einbringung von Aerosol die Abgaszusammensetzung lokal an der Son-

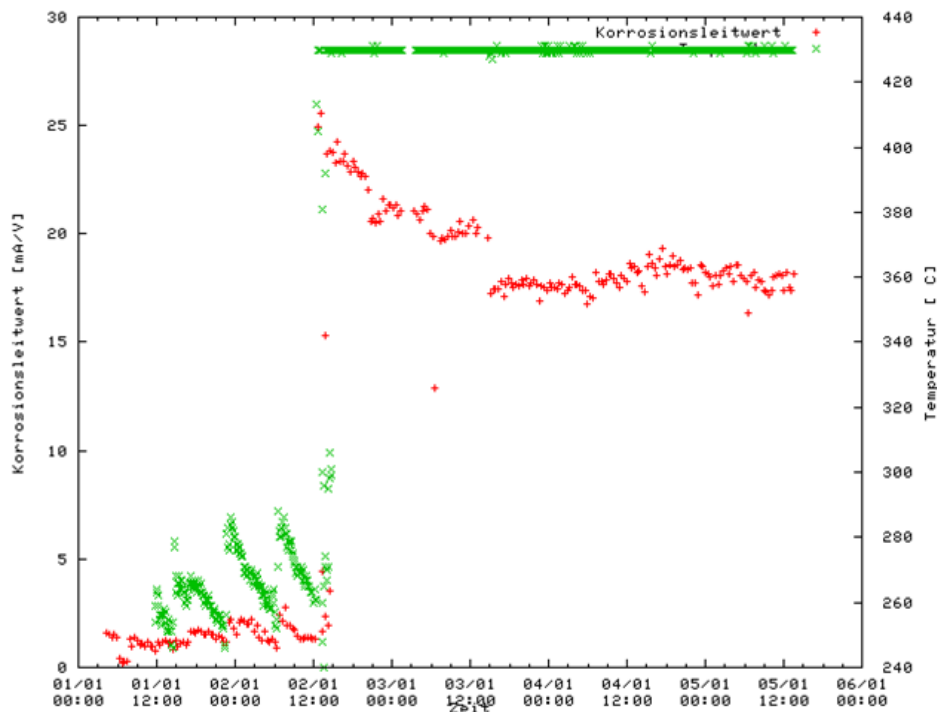


Abbildung 4.33: Korrosionsleitwert und -potential während und nach einer zwei Tage dauernden Temperaturabsenkung (GKS, Linie 11, 17.5m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430°C)

denspitze zu verändern. Bei dem im Dezember 2006 durchgeführten Versuch wurde, wie in Abschnitt 4.1.8 beschrieben, Aerosol auf die Sondenspitze aufgebracht. Abbildung 4.34 zeigt Korrosionsspannung und Leitwert vom 13. bis 31.12.2006. Am 22.12.2006 wurde mit der Aerosolzugabe begonnen. Im Verlauf des Korrosionspotenzials sieht man zu diesem Zeitpunkt einen starken Abfall, wobei sich auch das Vorzeichen ändert. Gleichzeitig steigt der Leitwert an. Deutlich ist das an der rot eingezeichneten Bezier-Kurve zu erkennen.

Die Veränderung der beiden Größen deutet darauf hin, dass sich durch die Aufbringung des  $NaCl$  der Elektrolyt an der Korrosionsfront verändert hat. Diese Veränderung kann durch Chlor entstehen, das bei der Sulfatierung des aufgetragenen  $NaCl$  freigesetzt wurde und zum Rohr gelangt ist. Ein erhöhtes Chlorangebot kann dazu führen, dass überschüssiges  $Cl$  in das

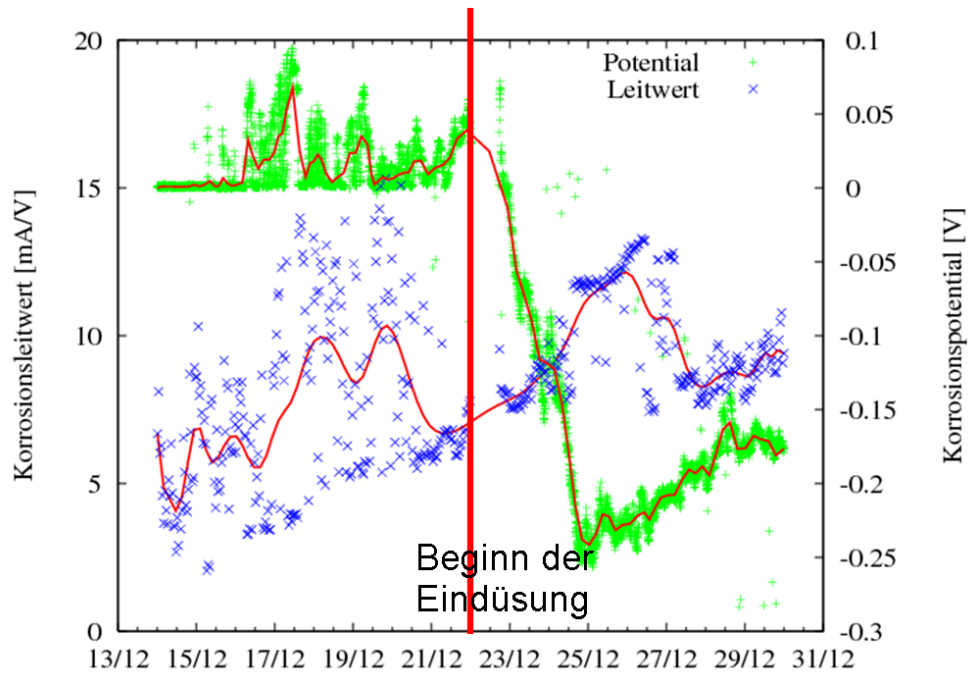


Abbildung 4.34: Korrosionspotenzial und Leitwert der Aerosolbeaufschlagten Sonde über einen Zeitraum von zwei Wochen. (GKS, Linie 11, 17.5m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430°C)

$FeCl_2$  eingebaut wird. Dies wird ausgeglichen durch Fehlstellen im Eisenuntergitter, was eine beschleunigte Eisendiffusion bewirkt. Gleichzeitig kann die Ladungsneutralität durch Löcher im Valenzband erhalten bleiben, so dass auch die elektronische Leitfähigkeit steigt. Damit wird ein Teil des sich aufbauenden Potentials kurzgeschlossen, so dass sich das gemessene Potential verändert. Dieses Bild wird auch, wie in Abschnitt 4.1.8 dargestellt, von den Ergebnissen der elektronenmikroskopischen Analyse eines mit Aerosol beaufschlagten Probenrings untermauert.

### 4.2.5 Verhalten des Polarisationswiderstands ohne Chlornachlieferung

Während des in Abschnitt 4.1.9 beschriebenen Experiments, bei dem die Sonde aus der Anlage ausgebaut und in einem Ofen auf 430°C geheizt wurde, wurden auch die potentiostatischen Messungen weitergeführt. In Abbildung 4.35 sind sowohl das Korrosionspotential als auch der Leitwert dargestellt, die an der im Ofen eingebauten Sonde gemessen wurden.

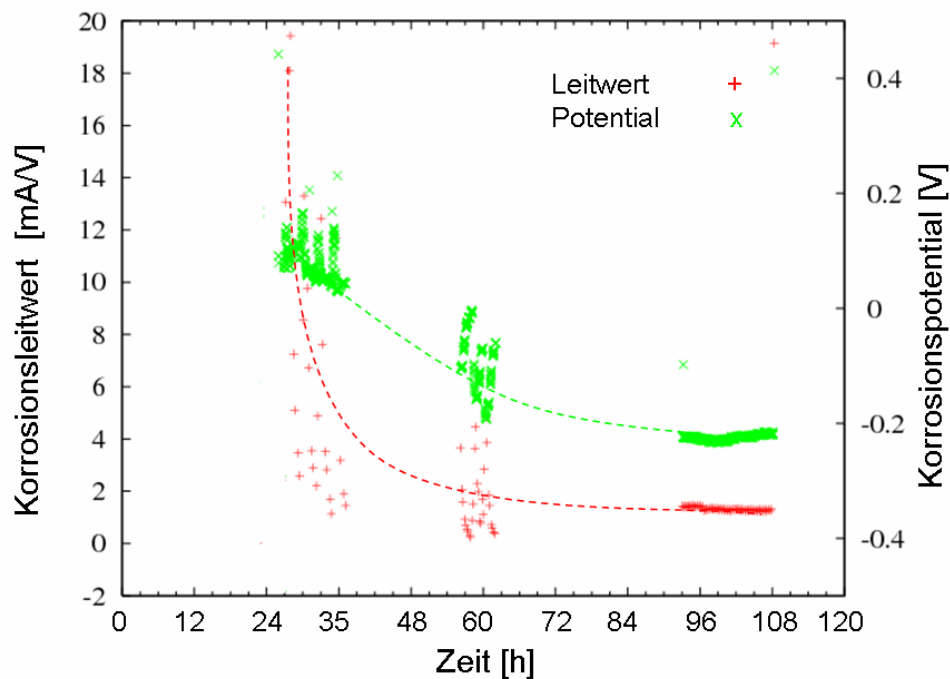


Abbildung 4.35: Korrosionspotential und Leitwert der Aerosolbeaufschlagten Sonde über einen Zeitraum von zwei Wochen. (GKS, Linie 11, 17.5m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430°C)

Die Sonde wurde am 26.1.2006 aus der Anlage genommen und in den Ofen gesteckt. Zu Anfang hat der Leitwert noch den normalen Wert von ca. 10 mA/V. Dieser fällt sehr rasch innerhalb von ein bis zwei Tagen ab. Das bedeutet, dass die Korrosion sehr schnell zurückgeht, wenn sich die Sonde an Luft befindet. Der anfängliche Leitwert von 12 mA/V fällt innerhalb eines

Tages auf etwa die Hälfte ab. Die Lücken in den Messdaten hängen mit einem Problem bei der Datenerfassung zusammen.





# Kapitel 5

## Vergleichsmessungen an verschiedenen MVA

Wie zu Anfang bereits erwähnt, kann sich das Korrosionsverhalten zwischen Anlagen ähnlicher Bauart und vergleichbaren Betriebsbedingungen drastisch unterscheiden. Um die möglichen Ursachen dafür besser zu verstehen, wurde eine Messsonde für die Dauer von fünf Wochen in einer Anlage mit niedrigerer Korrosion als das GKS (hier aus Gründen der Vertraulichkeit nur mit MVA B bezeichnet) und für drei Monate in eine Anlage mit höherer Korrosionsrate eingebaut. Es sollte dadurch auch die Übertragbarkeit der Sondenmessungen und der daraus entwickelten Modelle auf andere Anlagen geprüft werden. Zusätzlich wurde ein Überhitzerrohr aus einer Anlage mit vergleichbarer Korrosion (MVA AZ) analysiert. Es sollte untersucht werden ob sich bei gleicher Korrosionsrate auch Ähnlichkeiten in Belag und Korrosionsprodukt feststellen lassen.

### 5.1 MVA mit geringerer Korrosion

Die Vergleichsanlage mit niedriger Korrosion ist von gleicher Bauart wie die MVA in Schweinfurt, d.h. Vertikalkessel mit vier Zügen. Die Bedingungen waren an der Messstelle der Sonde in Anlage B vergleichbar denen in Schweinfurt, nämlich ca. 550°C Rauchgastemperatur und 430°C Rohrwandtemperatur. Ein Unterschied zwischen GKS und Anlage B ist konstruktiver Art und

liegt in der Feuerung. Möglicherweise wird durch eine andere Verbrennung die Sulfatierung im Rauchgas beschleunigt oder die Partikelgröße günstig beeinflusst, so dass das u.a. ein Grund für die unter gleichen Bedingungen niedrigere Korrosionsrate ist.

In Abbildung 5.1 ist der gemessene Korrosionsleitwert und das freie Korrosionspotenzial über den gesamten Zeitraum von ca. fünf Wochen dargestellt. Der Korrosionsleitwert bewegt sich nach dem üblichen Anfangsanstieg in einem Wertebereich zwischen 4 und 10 mA/V. Dieser Wert beträgt nur ungefähr die Hälfte des an der GKS gemessenen, der im Mittel zwischen 10 und 20 mA/V liegt.

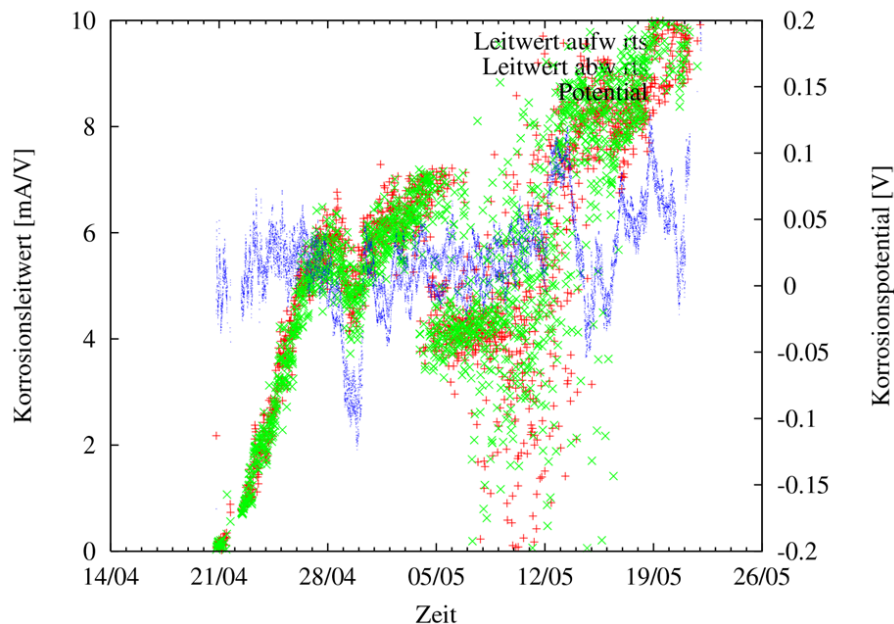


Abbildung 5.1: MVA B: Korrosionsleitwert (grün, rot) und Korrosionspotenzial (blau). (Anlage B, 23.5m am Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430°C, Abgastemperatur 550°C)

Im Gesamtverlauf der Messung sieht man dass der Korrosionsleitwert mit der Zeit ansteigt. Nach dem Anstieg bleibt der Leitwert zunächst eine Woche lang auf einem Wert von 6 bis 7 mA/V danach sinkt er wieder und ist eine Woche zwischen 4 und 5 mA/V. In der letzten Woche der Messung steigt der

Leitwert auf 8 bis 10 mA/V an.

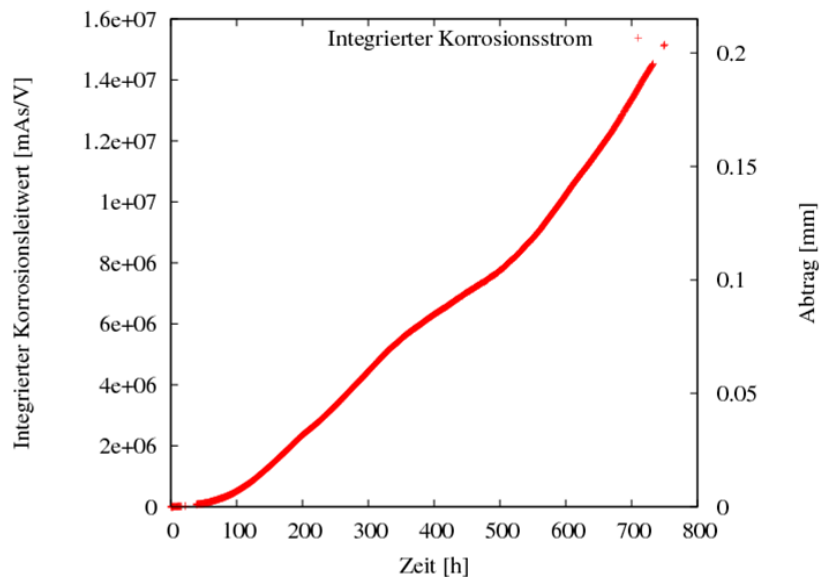


Abbildung 5.2: MVA B: integrierter Korrosionsstrom, rechts in Dickenabtrag in mm umgerechnet (Anlage B, Endüberhitzer, Rohrtemperatur 430°C, Abgastemperatur 550°C)

In Abbildung 5.2 ist der aus dem Korrosionsstrom berechnete und über die gesamte Messdauer integrierte Dickenabtrag dargestellt. Während der Messdauer von 32 Tagen beträgt der integrierte Leitwert  $1.52 \cdot 10^7 \text{ mAs/V}$ . Der tatsächlich nach Ausbau der Sonde durch Wiegen des Sondenrings ermittelte Gewichtsverlust beträgt 1.5 g, was einem Materialabtrag von 0.2 mm entspricht. Aus dem Vergleich der elektrisch und über das Gewicht gemessenen Werte wurde ein Kalibrationsfaktor berechnet. Dieser Faktor hat für die Messungen in Anlage B einen Wert von  $b = 13.2 \cdot 10^{-9} \text{ Vm/As}$ , der etwas höher als der für Schweinfurt ermittelte liegt. Da hier zwar schon die neuen Isolationsringe eingesetzt wurden, aber (im Zuge von Tests) deutlich dickere, war das gemessene Signal geringer, demzufolge der Kalibrationsfaktor größer. Nach Ausbau der Sonde wurden die Sondenringe elektronenmikroskopisch auf die chemische Zusammensetzung des Korrosionsprodukts und des Belags untersucht.

Abbildung 5.3 zeigt die Verteilung von Cl, S und O auf einem Sondenring, der nach fünf Wochen der Anlage MVA B entnommen wurde. An der Korrosionsfront findet man eine von Sulfid durchsetzte Eisenchloridschicht, die erhebliche Anteile von Calcium aufweist. An diese schließt sich eine Oxidschicht an. Auch diese Schicht ist nicht so klar ausgeprägt wie es in entsprechenden Ringen der Anlage Schweinfurt der Fall ist. Möglicherweise verhindert hier das rohrnahe Sulfid/Sulfat ein weiteres Vordringen des Chlors an die Rohrwand und mindert hierüber die Korrosion. Die Sulfidschicht weist in jedem Fall auf reduzierende Bedingungen nahe der Rohrwand hin, die (s. unten) Folge der geringeren Korrosion sein könnten.

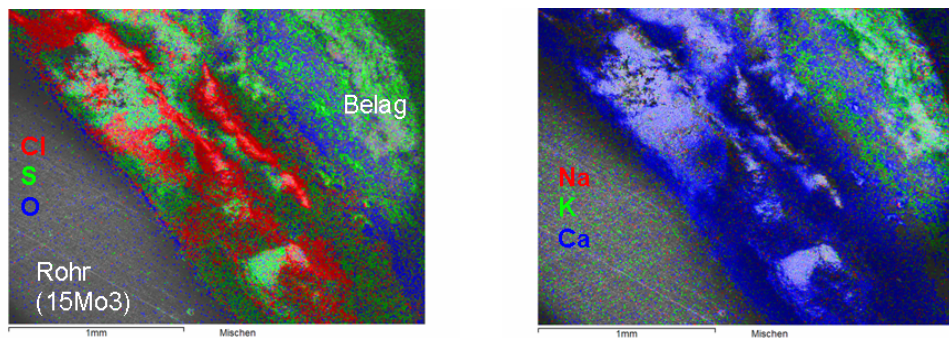


Abbildung 5.3: MVA B: Überlagerung der mit EDX gemessenen Verteilungen der dominanten Elemente auf einem Sondenring, der nach fünf Wochen ( 3. Zug; 430°C Rohrwandtemperatur, 550°C Abgastemperatur) entnommen wurde (links: Cl, S, O; rechts: Na, K, Ca)

Abbildung 5.4 zeigt die Verteilung der wichtigsten Elemente als Funktion des Abstands zur Rohrwand auf der An- und der Abströmseite. Auch der hohe S-Gehalt in der Chloridschicht ist sowohl auf der An- als auch auf der Abströmseite deutlich zu erkennen.

## 5.2 MVA mit ähnlicher Korrosionsrate

Aus einer Anlage mit ähnlichem Korrosionsverhalten (hier mit MVA AZ bezeichnet) wurden während eines Stillstands Rohrabschnitte entnommen und

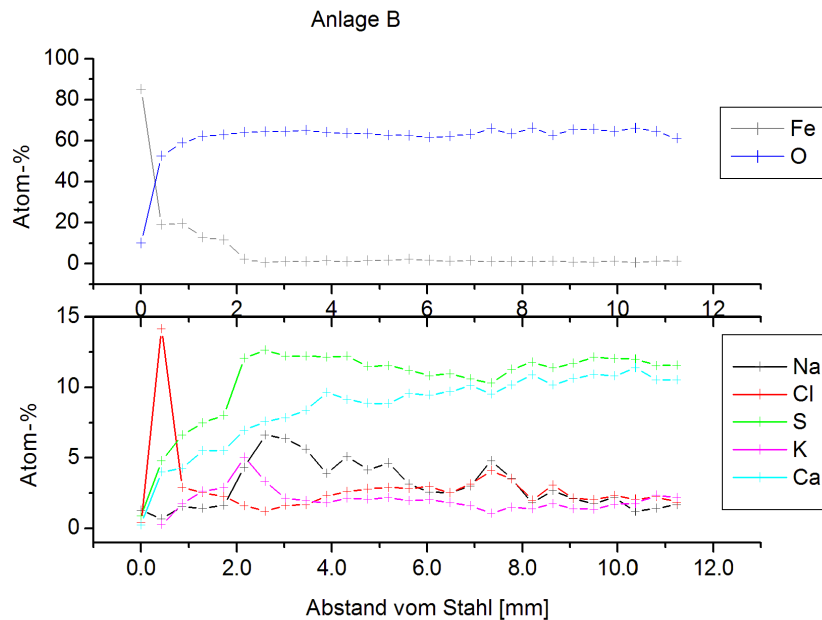


Abbildung 5.4: Elementverteilung auf der Anströmseite über das Korrosionsprodukt und den Belag eines Sondenringes, der fünf Wochen in Anlage MVA B war (550°C Abgastemperatur, 430°C Rohrwandtemperatur)

in analoger Weise charakterisiert. Die in Abbildung 5.5 gezeigte Überlagerung der Elementverteilungen von Chlor, Schwefel und Sauerstoff, zeigen eine deutliche Schichtstruktur. Wiederum findet man - in Einklang mit dem der MVA Schweinfurt ähnlichen Korrosionsangriff - eine deutliche Eisenchloridschicht direkt am Rohr, an die sich eine Eisenoxidschicht anschließt. Erst weit außen liegen Sulfate vor. Aber keine Sulfid-Schicht.

### 5.3 MVA mit höherer Korrosionsrate

Von November 2006 bis Februar 2007 wurden Korrosionsmessungen in einer Anlage mit hoher Korrosionsrate durchgeführt. Im Gegensatz zu Schweinfurt war die Sonde in Anlage AX im Übergangsbereich vom ersten zum zweiten Zug eingebaut. Dadurch war die Sonde Abgastemperaturen von ungefähr

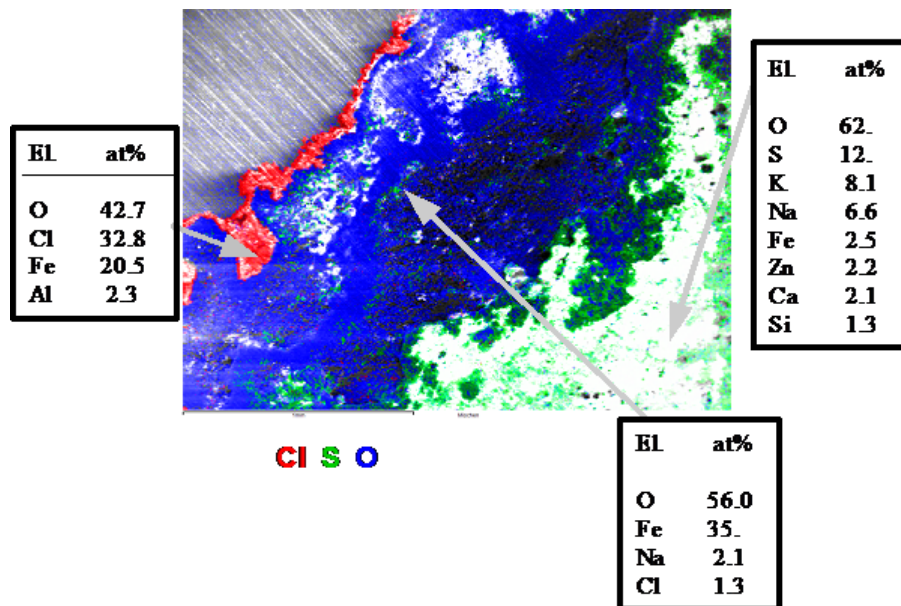


Abbildung 5.5: Verteilung der wichtigsten Anionen und Kationen im Korrosionsprodukt eines Überhitzerrohrs aus der MVA AZ (Abgastemperatur ca. 550°C, Rohrwandtemperatur 430°C)

800°C ausgesetzt. In Abbildung 5.6 ist die zeitliche Entwicklung des Korrosionsleitwerts über die gesamte Dauer der Messung dargestellt. Es sind jeweils die Tagesmittelwerte über der Zeit aufgetragen, so dass man langfristige Tendenzen in der Entwicklung der Korrosionsrate erkennen kann. Im Gesamtverlauf sieht man den ersten starken Anstieg des Korrosionsleitwerts nach etwa 10 Tagen von ca. 10 mA/V auf einen Wert von ca. 70 mA/V. Diese Erhöhung dauerte zwei Tage anschließend fiel der Leitwert wieder ab auf etwa 30 mA/V. Die nächsten vier Wochen blieb der Leitwert bei etwa 30 mA/V, abgesehen von drei Ereignissen bei denen der Leitwert für kurze Zeit anstieg. Ab dem 8. Januar stieg das Signal noch mal an und blieb bis zum Schluss auf einem höheren Niveau von ca. 50-60 mA/V. Im Verlauf des Korrosionssignals kann man zwei Grundniveaus erkennen, von denen es einige kurzfristige Abweichungen gab. Das erste Niveau liegt zwischen 20 und 40 mA/V, das zweite um die 60 mA/V. Daraus ist zu erkennen, dass die

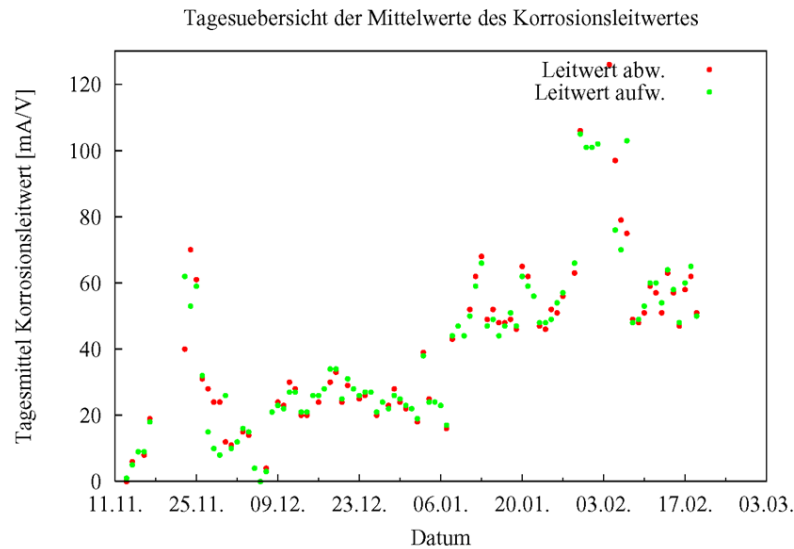


Abbildung 5.6: zeitliche Entwicklung des Korrosionsleitwerts während der gesamten Messdauer von drei Monaten (Anlage AX, Übergang Zug 1 Zug 2, Rohrtemperatur 430°C)

Korrosion im Laufe der Messung insgesamt stärker geworden ist.

Die Abzehrrate wurde aus dem Korrosionsleitwert mit einem Kalibrationsfaktor von  $5.62 \cdot 10^{-9}$  Vm/As berechnet. Dieser Faktor ist etwa so groß wie der in den anderen Messungen an anderen Anlagen gefundene. Es ergibt sich ein Dickenverlust von 1.8 mm nach drei Monaten, d.h. 7.8 mm pro Jahr. Das ist viermal soviel wie in den anderen Anlagen.

Die chemische Zusammensetzung des Belags wurde mit energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) untersucht. Die damit gemessene Elementverteilung an der Grenze zwischen Stahl und Belag ist in Abbildung 5.9 zu sehen.

Die Position der Endüberhitzer ist in dieser Anlage allerdings deutlich verändert gegenüber GKS (am Übergang von Zug 1 nach Zug 2), so dass die Ergebnisse nur bedingt übertragbar sind. Besonders auffällig hier die breite Chloridschicht und anders als in allen anderen untersuchten Anlagen ein Kohlenstoffschicht mit einer Dicke von bis zu einem Millimeter. Die Anwesenheit von Kohlenstoff weist auf eine unvollständige Verbrennung mit re-

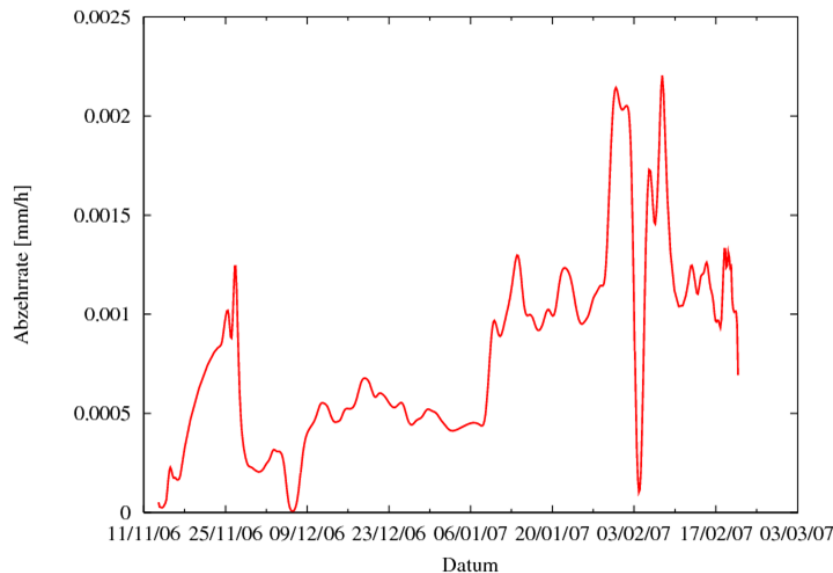


Abbildung 5.7: Aus dem Korrosionsstrom über den gesamten Zeitraum der Messung ermittelte Abzehrung (Daten geglättet) (Anlage AX, Linie 13, 44m Übergang Zug 1 Zug 2,, Rohrtemperatur 430°C)

duzierender Atmosphäre im Bereich der Messsonde hin. Möglicherweise wird hier die Cl-induzierte Korrosion verstärkt durch so genanntes "metal dusting". Die Elementverteilungsbilder zeigen jeweils den gleichen Bereich des Sondenrings. In Abbildung 5.9 ist die Verteilung der dominanten Elemente an der Grenze zwischen Stahl und Korrosionsprodukt zu sehen. Direkt am Stahl sieht man eine ca. 100  $\mu\text{m}$  dicke chlorreiche Schicht. Die EDX Messung ergibt, dass es sich dabei um Eisenchlorid handelt. Im Anschluss daran folgt eine bis zu 1 mm dicke Schicht, die im Wesentlichen Eisen, Sauerstoff und sehr viel Kohlenstoff enthält (siehe Abbildung 5.11). Diese dicke Kohlenstoffschicht kann entweder durch gleichmäßige Ablagerung von sehr viel Asche am Anfang der Messung oder durch kontinuierlichen Antransport von Kohlenstoff über die Gasphase, z.B. als Kohlenmonoxid entstehen. Der Antransport von CO über die Gasphase würde auch die hohe Korrosionsrate erklären, da Kohlenmonoxid auf zweierlei Arten korrosionsfördernd wirkt. Zum einen führt eine Übersättigung mit Kohlenstoff zu metal dusting, wobei sich am



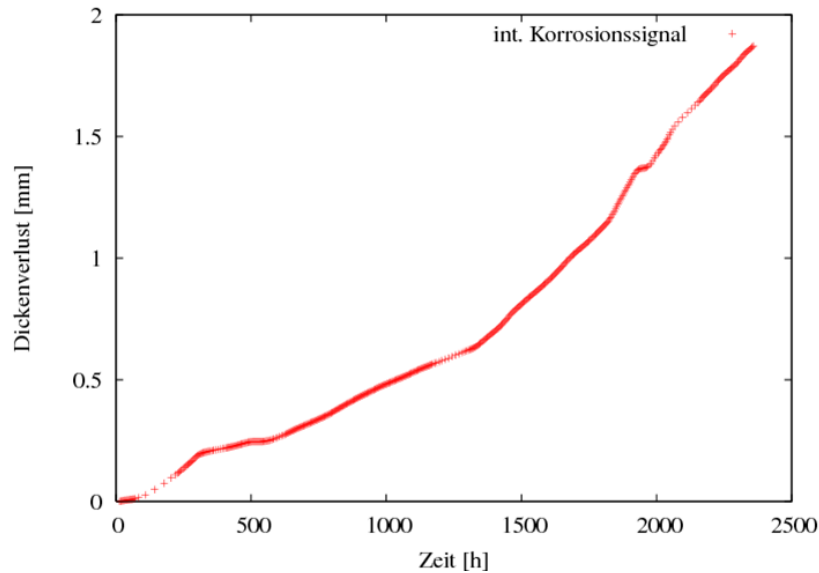


Abbildung 5.8: Dickenverlust in mm in Abhängigkeit von der Zeit (Anlage AX, Linie 13, 44m Übergang Zug 1 Zug 2, Rohrtemperatur 430°C)

Eisen zuerst metastabiler Zementit ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) bildet, der dann in Eisenoxid und Kohlenstoff zerfällt und zwar wiederum durch das Einwachsen des Graphits in das Karbid. Zum anderen begünstigt eine reduzierende Atmosphäre auch die Bildung von Eisenchlorid an der Korrosionsfont.

Abbildung 5.12 zeigt die den Konzentrationsverlauf der wichtigsten Elemente vom Stahl (links) über den Belag zur Abgasseite (rechts), der sich im Belag auf den Sondenringen während des dreimonatigen Verbleibs in Anlage AX gebildet hat. Wie in den EDX Verteilungsbildern ist auch hier die dicke Kohlenstoffschicht zu sehen. Im Anschluss daran folgt zwar wie in den anderen Anlagen eine Eisenoxidschicht, die aber hier sehr viel Kohlenstoff enthält ( $\geq 30\%$ ). Der hohe Kohlenstoffgehalt zieht sich bis zur Abgasseite des Belags durch. Dieses Bild und die hohe Korrosionsrate in Anlage AX deuten auf eine sehr hohe CO Konzentration im Abgas hin. Gegenüber dem C-Gehalt im GKS von  $\leq 5\%$ , allerdings an einer anderen Messposition, liegen hier andere Verhältnisse vor.

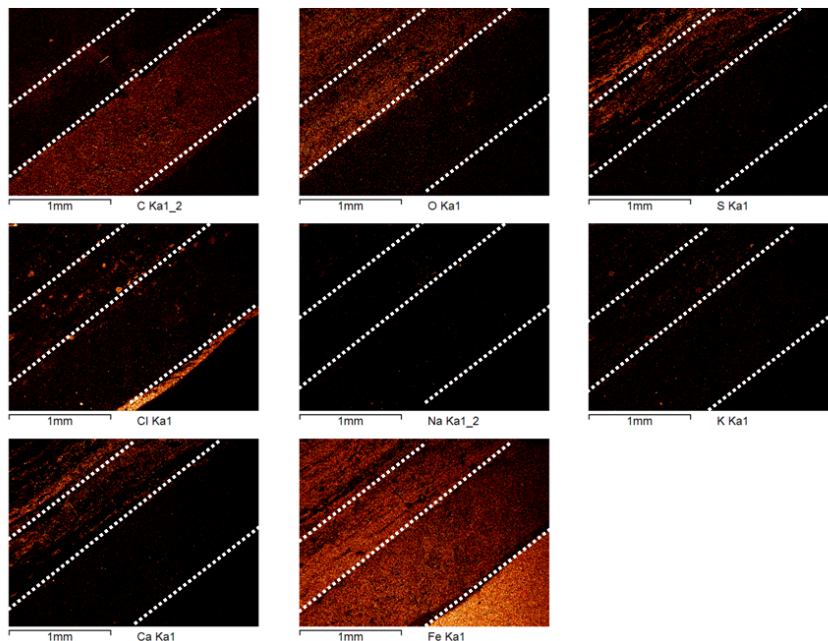


Abbildung 5.9: Elementverteilungsbilder von der Grenze zwischen Stahl und Korrosionsprodukt eines Sondenrings. Unten rechts befindet sich der Stahl, nach links oben erstrecken sich Korrosionsprodukt und Belag. (Anlage AX, Übergang 1./2. Zug; 800°C Abgastemperatur; 430°C Rohrwandtemperatur)

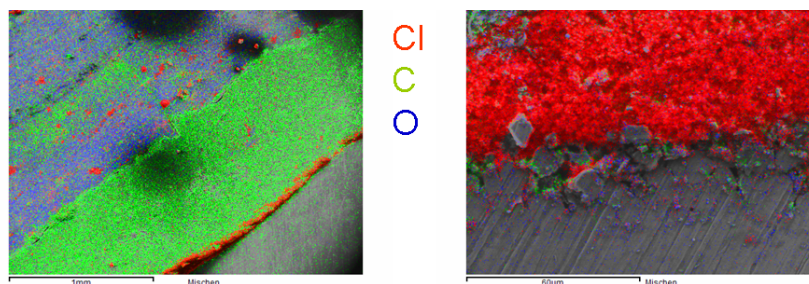
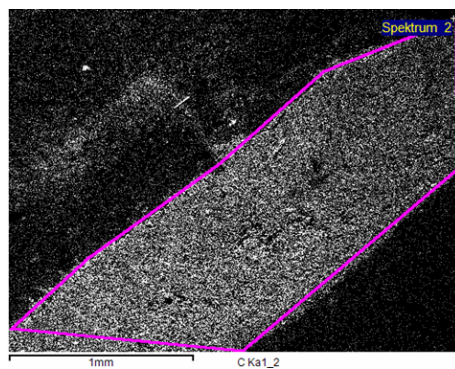


Abbildung 5.10: Korrosionsfront eines Sondenrings aus MVA AX. Links: niedrige Vergrößerung mit ausgeprägter Kohlenstoffschicht. Rechts: höhere Vergrößerung, Chloridschicht deutlich sichtbar (Übergang 1./2. Zug; 800°C Abgastemperatur; 430°C Rohrwandtemperatur)



Element	Atom-%
C	69.99
O	13.23
Fe	12.69
Cl	1.49
Na	0.51
Si	0.67
K	0.37
Ca	0.33

Abbildung 5.11: Elementverteilungsbild von Kohlenstoff und die Zusammensetzung des markierten Bereichs (Tabelle) in Atomprozent (Anlage AX, Linie 13, 44m Übergang Zug 1 Zug 2, Rohrtemperatur 430°C)

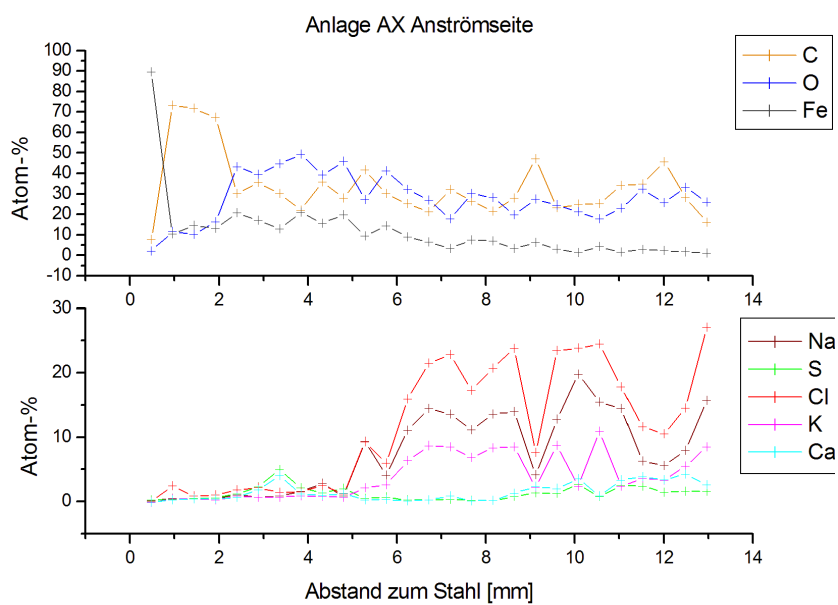


Abbildung 5.12: Verteilung der wichtigsten Anionen und Kationen im Korrosionsprodukt eines Sondenrings, der drei Monate in der MVA AX war (Übergang 1./2.Zug, 44m, Abgastemperatur 800°C, Rohrwandtemperatur 430°C)

# Kapitel 6

## Modellbildung

### 6.1 Grenzflächen

Um den Schichtaufbau und die sich darin abspielenden chemischen Reaktionen weiter zu verstehen, wurden Rechnungen zur Stabilität der auftretenden Phasen unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Die Messungen zeigten, dass nahe der Rohrwand in dominanter Konzentration die Elemente *Fe*, *Cl* und *O* gefunden werden. Darauf folgen die Elemente *Ca*, und etwas weiter außen *Na*, *K* sowie *S*. Analysen von Sondenringen die gemacht wurden, nachdem die Sonde nur für kurze Zeit ( $< 30$  Minuten) dem Abgas ausgesetzt war, zeigen, dass sich zuerst *Ca*-haltige Verbindungen (z.B.  $\text{CaCl}_2$ ) abscheiden. Im Folgenden sollen zunächst die in der rohrnahen Schichtstruktur des Korrosionsprodukts auftretenden Grenzsichten mittels thermodynamischer Rechnungen beleuchtet werden.

Für Prozesse bei denen davon ausgegangen werden kann, dass sie einen Gleichgewichtszustand erreichen, stimmen die Berechnungen hinreichend genau mit den praktischen Erfahrungen überein. Bei Reaktionen, die durch kinetische oder diffusive Prozesse bestimmt werden erlauben die Rechnungen zumindest Trendaussagen [3]. Dies trifft auch auf die Auswirkung einzelner Elemente auf das Gesamtsystem zu.

Nach den oben präsentierten Untersuchungen treten folgende idealisierte Grenzsichten auf:

- Grenzschrift 1:  $Fe / FeCl_{2+x}$
- Grenzschrift 2:  $FeCl_2 / Fe_3O_4 + Fe_2O_3$
- Grenzschrift 3:  $Fe_2O_3 / Cl_2 + SO_2$

Bei den oben aufgezählten Grenzschriften wird die Eisensulfidschicht nicht berücksichtigt, da sie nur in wenigen Fällen gefunden wurde und somit als Sonderfall betrachtet wird.

Die Ergebnisse der chemischen Analyse mit EDX rechtfertigen die Annahme, dass die einzelnen Phasen, die die Grenzschriften bilden näherungsweise chemisch rein sind. Diese Annahme ist auch konsistent mit thermodynamischen Rechnungen.

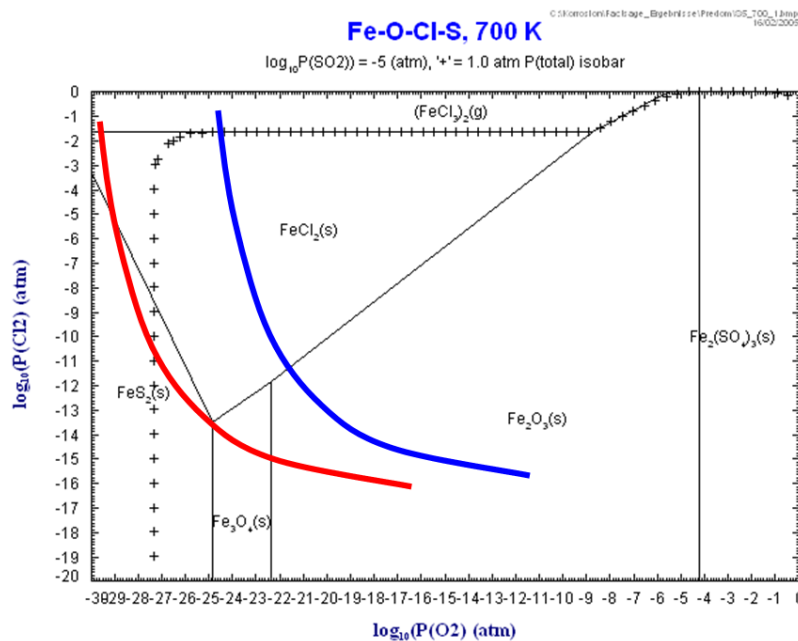


Abbildung 6.1: Fe-O-Cl-S Stabilitätsdiagramm bei 700 K und einem  $SO_2$  Partialdruck von  $10^{-5}$

Abbildung 6.1 zeigt ein Stabilitätsdiagramm von Eisen, Sauerstoff, Chlor und Schwefel bei 700K. Was der Oberflächentemperatur der Überhitzer entspricht. Dabei wird ein für Anlagenbedingungen realistischer  $SO_2$  - Par-

tialdruck von  $10^{-5}$  angenommen. Die  $O_2$  und  $Cl_2$  Partialdrücke sind die unabhängigen Variablen. Man erhält eine Abfolge von  $Fe_2O_3$  -  $FeS_2$  -  $FeCl_2$  mit fallendem Sauerstoffpartialdruck (rote Linie). Für hohen  $Cl$ -Partialdruck kann gasförmiges  $FeCl_3$  gebildet werden. Bei erhöhtem  $Cl$ - oder erhöhtem Sauerstoffpartialdruck tritt die Sulfidphase nicht auf (blaue Kurve).

### Grenzschicht 1: $Fe / FeCl_{2+x}$

Das Phasendiagramm des Systems  $Fe - Cl$  ist in Abbildung 6.2 gezeigt. Aufgetragen ist auf der vertikalen Achse die Temperatur und auf der horizontalen Achse das Verhältnis  $Fe : Cl$ .

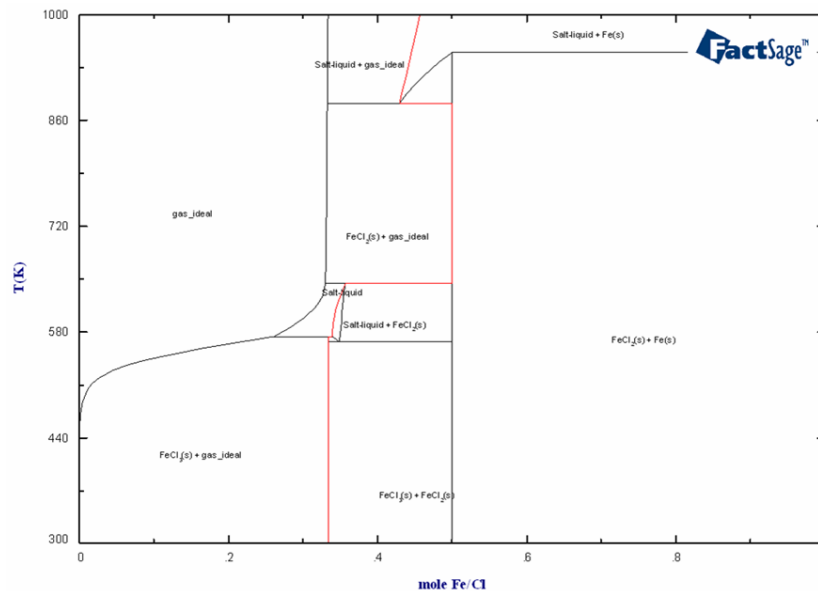
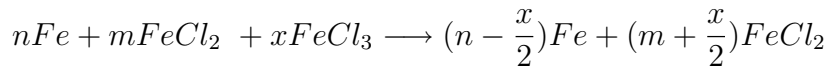


Abbildung 6.2: Fe-Cl Phasendiagramm

Ab einem Verhältnis  $0.3 < Fe:Cl < 0.5$  koexistieren die Phasen  $FeCl_2$  und  $FeCl_3$ . Dabei existiert für Temperaturen  $560\text{ K} < T < 650\text{ K}$  ein Bereich, in dem Salzschnmelze und feste  $FeCl_2$  Phase koexistieren. Für höhere Temperaturen, also Temperaturen, die denen eines Überhitzerrohrs entsprechen, koexistieren feste  $FeCl_2$  Phase und Gasphase in diesem Bereich. Bei Abkühlen des Korrosionsproduktes startend von Überhitzertemperaturen von  $T = 700$

K kann bei gleichzeitig hohem Chlor Partialdruck also ein Bereich der reinen Eisenchloridschmelze durchlaufen werden. An dieser Grenzschicht läuft die folgende chemische Reaktion ab:



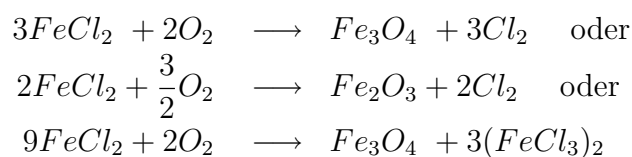
Elektrochemisch betrachtet, löst sich  $Fe$  im Elektrolyten  $FeCl_{2+x}$  und wird durch den Elektrolyten nach außen zur Grenzschicht 2 ( $FeCl_2 / Fe_3O_4 + Fe_2O_3$ ) transportiert.

Die Verhältnisse ändern sich, wenn zusätzlich  $Ca$  verfügbar ist. Eine solche Situation liegt sehr wahrscheinlich zu Beginn des Korrosionsprozesses bei Abscheidung von Partikeln auf dem blanken Rohr vor. Abbildung 6.3 zeigt die Phasen, die bei  $T = 700$  K bei gleichzeitiger Anwesenheit von  $Fe_2O_3$ ,  $CaCl_2$  und  $SO_2$  entstehen können. Dabei wurde angenommen, dass das Rohr mit einer anfänglichen Oxidschicht bedeckt ist. Für den Korrosionsprozess ist von Bedeutung, dass unter diesen Bedingungen  $FeCl_2$  entstehen kann, wie es in unseren Kurzzeitexperimenten auch beobachtet wurde.

Ersetzt man  $CaCl_2$  durch  $NaCl$  oder  $KCl$  (Abbildung 6.4) ergeben die Rechnungen eine stabile Oxidschicht, d.h. keinen korrosiven Angriff. Dieses Ergebnis weist auf eine besondere Rolle des  $CaCl_2$  bei der Bildung der beobachteten  $FeCl_2$ -Schicht zumindest in der Anfangsphase des Korrosionsangriffs hin. Diese besondere Rolle schlägt sich auch in der Beobachtung nieder, dass die  $Ca$ -Konzentration in der Anfangsphase der Bildung von Korrosionsprodukt und Belag nahe der Rohrwand in stark erhöhter Konzentration vorliegt und auch nach einem Zeitraum von bis zu drei Monaten in der Regel in größerer Nähe zur Rohrwand zu finden ist als  $Na$  und  $K$ . Der Grund für diese besondere Rolle des  $CaCl_2$  scheint in der hohen Bildungsenthalpie für  $CaSO_4$  zu liegen, die ausreicht um  $Fe_2O_3$  zu reduzieren.

**Grenzschicht 2:**  $FeCl_2 / Fe_3O_4 + Fe_2O_3$  :

An dieser Grenzschicht laufen die folgenden chemischen Reaktionen ab:





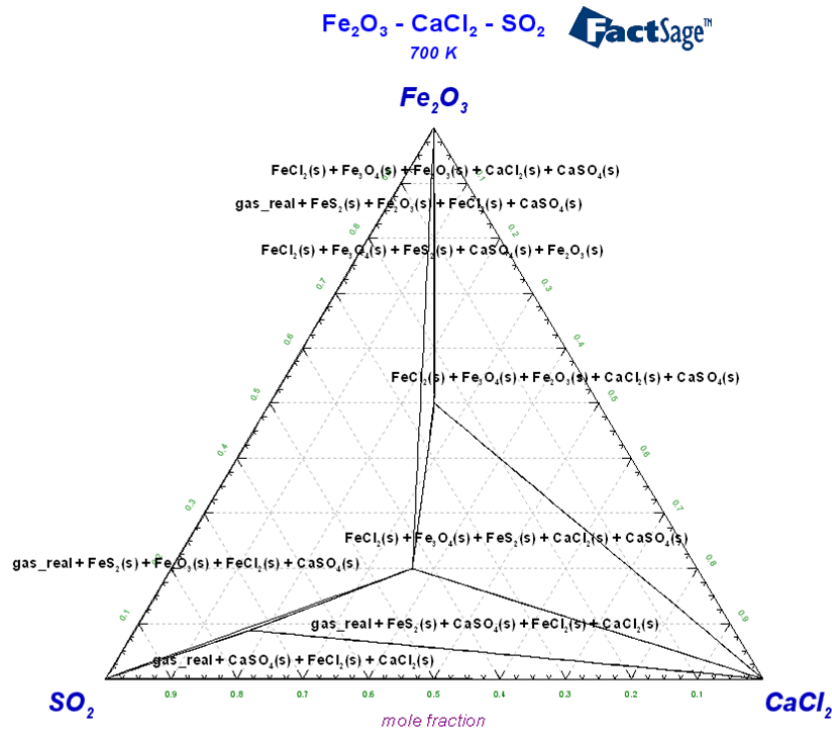
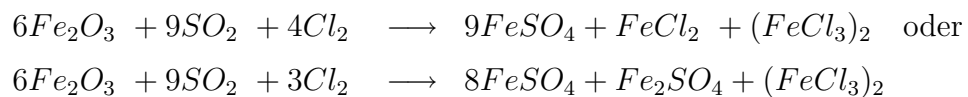


Abbildung 6.3: Diagramm der aus  $Fe_2O_3$ ,  $SO_2$  und  $CaCl_2$  entstehenden Phasen bei 700 K

Das von der Rohrwand kommende  $Fe$  wird oxidiert, von außen durch die Sulfatierung entstehendes  $Cl_2$  wird in der  $FeCl_2$  Schicht gelöst, d.h.  $FeCl_2$  wandelt sich formal zu  $FeCl_3$  um.

### Grenzschicht 3: $Fe_2O_3 / Cl_2 + SO_2$

An dieser Grenzschicht laufen folgende chemische Reaktionen ab:



Die dritte Grenzschicht  $Fe_2O_3 / Cl_2 / SO_2$  soll den von der Rohrwand aus gesehen äußeren Rand der Eisenoxidschicht repräsentieren. Die beobachtete Sättigung der Dicke der  $Fe_2O_3$  - Schicht legt nahe, dass diese sich entweder am äußeren Rand der Eisenoxidschicht (von der Rohrwand aus gesehen) in

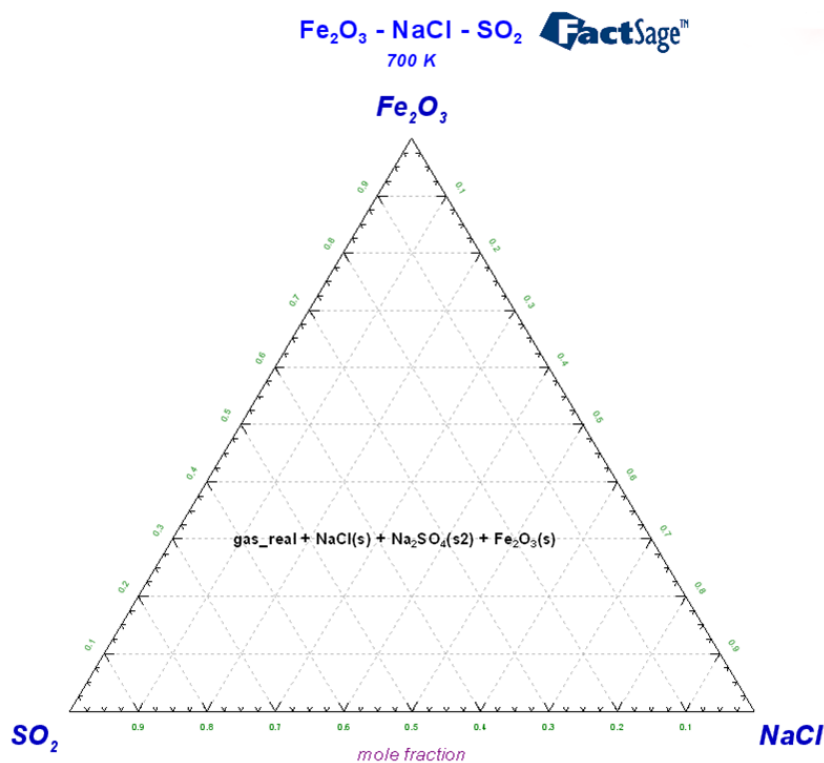
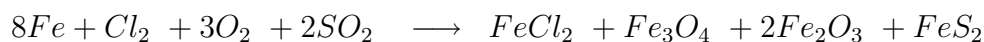


Abbildung 6.4: ternäres Phasendiagramm von  $Fe_2O_3$ ,  $SO_2$  und  $NaCl$  bei 700 K

der Anwesenheit von  $Cl_2$  und  $SO_2$  wieder auflöst, oder aber an Grenzschrift 2 kein Eisenoxid mehr gebildet wird, sondern  $Fe$  in der Form des dort entstehenden  $(FeCl_3)_2$  direkt abgegeben wird. Die Möglichkeit der Auflösung der  $Fe_2O_3$  - Schicht durch teilweise Umwandlung in  $(FeCl_3)_2$  ist thermodynamisch gegeben, wie Abbildung 6.6 zeigt.

#### Grenzschrift $FeCl_2$ / $FeS_x$

Mögliche chemische Reaktionen:



In der bisherigen Diskussion wurde der mögliche Einfluss von Kohlenstoff auf die Korrosion nicht berücksichtigt. Der Grund hierfür ist, dass in Rohrnähe (Überhitzer) in überwiegendem Maße Chloride, Oxide und Schwefelverbindungen nachgewiesen wurde. Die einzige Ausnahme hierbei ist die Anlage

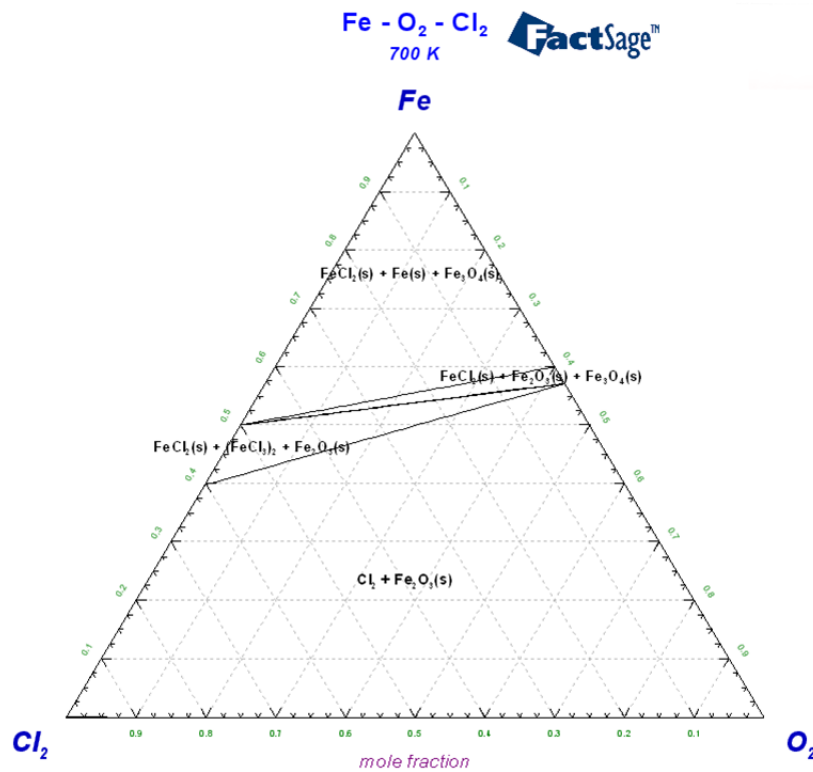


Abbildung 6.5: Diagramm der aus  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cl}_2$  und  $\text{O}_2$  entstehenden Phasen bei 700 K

AX, die eine signifikante kohlenstoffreiche Schicht auf den Überhitzerrohren aufweist. Allerdings befindet sich der Überhitzer der Anlage AX bedeutend näher am Feuerraum, so dass dieses Ergebnis nicht direkt auf die anderen Anlagen übertragbar ist. Zurzeit kann ein Einfluss von Kohlenstoff auf die Korrosion (außer bei Anlage AX) statistisch nicht eindeutig nachgewiesen werden [21]. Nimmt man in den thermodynamischen Rechnungen  $\text{CO}$  als Komponente hinzu, wird die Entstehung von  $\text{FeCl}_2$  am Rohr, die Entstehung einer  $\text{FeS}_n$ -Schicht zwischen  $\text{FeCl}_2$ -Schicht und der Eisenoxidschicht und die Auflösung der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Schicht durch die reduzierende Wirkung des  $\text{CO}$  begünstigt.

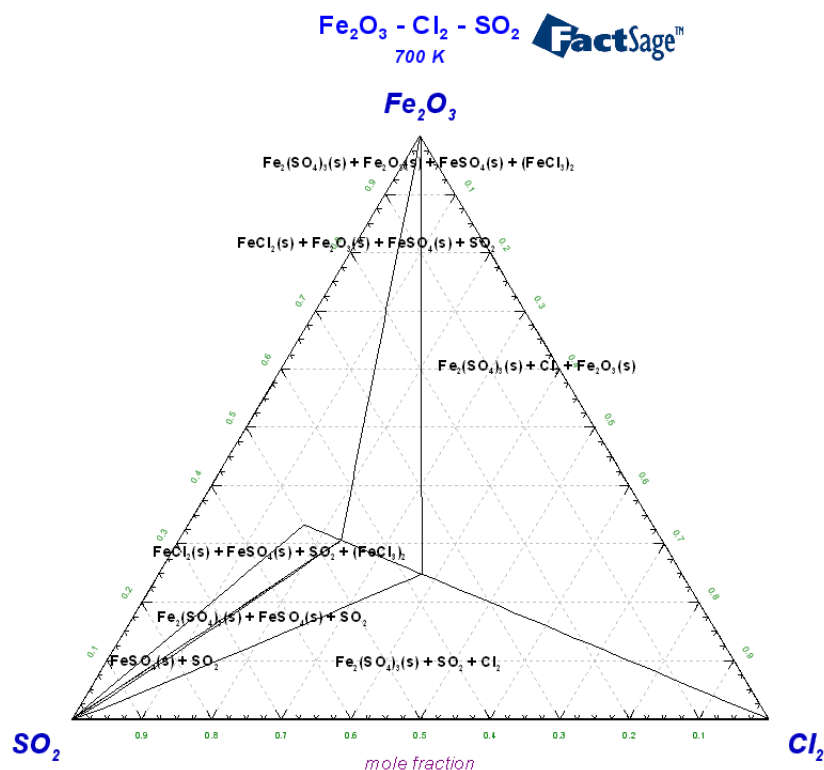


Abbildung 6.6: Phasendiagramm des Systems  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cl}_2 - \text{SO}_2$ .  
In ausgewählten Bereichen des Diagramms befindet sich gasförmiges  $(\text{FeCl}_3)_2$  im Gleichgewicht mit Feststoffphasen.

## 6.2 Schichtaufbau

Wie oben gezeigt wurde, ist der Korrosionsangriff auf den Stahlproben, die mit Hilfe der Sonde in die Anlage eingebracht wurden, repräsentativ für den Korrosionsangriff auf die Überhitzerrohre in einer MVA. Basierend darauf wurde mittels der hier entwickelten Sonde der zeitabhängige Aufbau des Korrosionsprodukts und des angrenzenden Belags auf 15Mo3 Proberingen untersucht. Dabei konnte aus EDX Analysen des chemischen Aufbaus das in Abbildung 6.8 dargestellte Modell für den zeitlichen Ablauf des gefundenen schichtartigen Aufbaus entwickelt werden [18] und durch thermodynamische Rechnungen (siehe Kapitel 6.1) auf die Bedingungen geschlossen werden, die

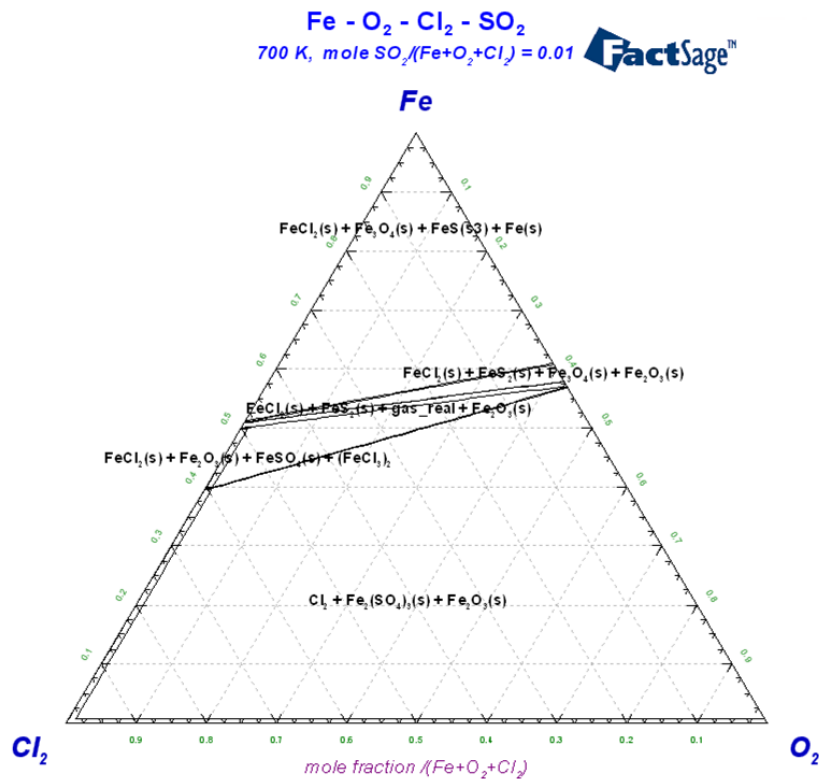


Abbildung 6.7: Phasendiagramm des Systems  $Fe - Cl_2 - O_2 - SO_2$ .  
 In ausgewählten Bereichen des Diagramms koexistieren  $FeCl_2$ ,  $FeS$   
 und  $FeS_2$  und  $Fe_2O_3$  und  $Fe_3O_4$

zu einem solchen Aufbau führen.

Der erste Schritt in diesem Modell ist die Ablagerung von Alkali- und Erdalkalichloriden auf dem blanken Stahl. Die zeitaufgelösten Messungen des Belagsaufbaus ergaben, dass sich dabei in den ersten ein bis vier Stunden überwiegend Calciumchlorid abscheidet. Die thermodynamischen Rechnungen (Kapitel 6.1) belegen, dass sich aus diesen  $CaCl_2$ -Partikeln, Eisen und dem aus dem Abgas gelieferten  $SO_2$ ,  $CaSO_4$  und mit dem dabei freigesetzten Chlor  $FeCl_2$  bildet.

Mit fortschreitender Zeit werden auch andere Chloride ( $NaCl$ ,  $KCl$ ) abgelagert, die auf dem Wege der Sulfatierung für eine weitere Bereitstellung von Chlor sorgen. Das Chlor wandert zu der bereits ausgebildeten Eisenchlorid-

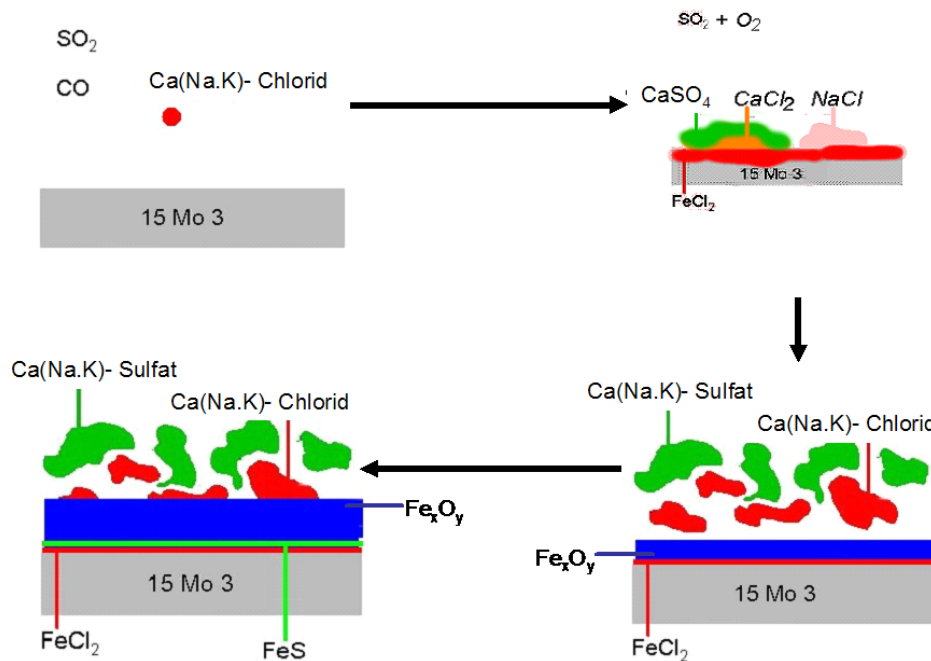


Abbildung 6.8: zeitliche Entwicklung der Schichtstruktur an der Grenzfläche zwischen Stahl und Belag

schicht ( $\text{FeCl}_2$ ) Dort kommt es durch Chlorüberschuss einerseits zur Bildung von  $\text{FeCl}_3$ , das sofort wieder verdampft und somit zu einem kontinuierlichen Abtrag der  $\text{FeCl}_2$ -Schicht führt; andererseits kann  $\text{Cl}$  in der  $\text{FeCl}_2$ -Schicht gelöst werden, woraufhin  $\text{FeCl}_{2+x}$  entsteht. An der Grenzschicht  $\text{Fe}/\text{FeCl}_{2+x}$  wird der Überschuss an Chlor durch das Lösen von Fe-Ionen in die  $\text{FeCl}_{2+x}$ -Schicht wieder abgebaut. Eisenionen, die durch die Chlorschicht nach außen transportiert werden, können dort mit Sauerstoff zu  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  oxidiert werden. Dadurch entsteht die beobachtete Eisenoxidschicht, während Alkali- und Erdalkalichloride und Alkali- und Erdalkalisulfate nach außen verdrängt werden. Die durchgeführten experimentellen Untersuchungen ergaben keine Hinweise auf Schmelzen. Eine Messung des temperaturabhängigen Korrosionsleitwerts im Temperaturbereich  $610 \text{ K} < T < 750 \text{ K}$  zeigte keine sprunghaften Änderungen des Leitwerts, der bei dem Auftreten

flüssiger Phasen erwartet wird. Die gemessene Temperaturabhängigkeit des Polarisationsleitwerts ist eher typisch für einen thermisch aktivierten, diffusionskontrollierten Prozess. Auch zeigen thermodynamische Rechnungen im relevanten Temperaturintervall bei den gefundenen chemischen Zusammensetzungen keine flüssigen Phasen.

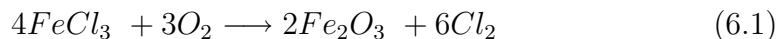
Auch bei kalometrischen Messungen von rohrnahen Belägen und Korrosionsprodukt im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 700 K konnten keine Hinweise auf das Auftreten von Schmelzen gefunden werden. Die bei Messung des temperaturabhängigen Korrosionsleitwerts bestimmte Aktivierungsenergie beträgt ungefähr 36 kJ/mol. Dieser Wert ist verträglich mit typischen Werten für die Aktivierungsenergie der Diffusion in Halogeniden [6].

Wie die Messungen zeigen, bildet sich nach ca. 10 Tagen eine, im Sinne eines stationären Zustands, stabile Schichtstruktur aus (vom Rohr ausgehend: Stahl - Eisenchlorid - (Eisensulfid) - reines Eisenoxid - Eisenoxid mit eingelagerten Chloriden und Sulfaten - Belag). Um die zeitliche Konstanz der jeweiligen Schichtdicke zusammen mit der voranschreitenden Abzehrung des Stahls zu erklären, muss für jede Phase mindestens ein Wachstums- und ein Auflösungsprozess existieren. Für das Wachstum der Schicht wie auch für die Auflösung müssen plausible Transportpfade für mindestens eine Spezies gefunden werden.

Im Belag werden ständig chloridhaltige Partikel deponiert. Einen zusätzlichen Beitrag bildet die Kondensation von Chloriden aus der Gasphase, wobei aufgrund des geringen Partialdrucks dieser Beitrag nicht signifikant ist. Durch Reaktion mit  $SO_2$  oder  $SO_3$  sulfatieren diese Chloride und setzen Chlor frei. Ein Transport des freigesetzten Chlors nach innen ist über die gesamte Reisezeit möglich, da nach Untersuchungen von Harpeng [19] die Beläge aufgrund ihrer porösen Struktur keine nennenswerte Barriere für Gastransport darstellen. Wie oben bereits ausgeführt, reagiert Chlor an der Grenzfläche Eisenoxid-Eisenchlorid mit  $FeCl_2$  teilweise zu (bei dieser Temperatur gasförmigem)  $FeCl_3$ . Ein Teil des  $Cl$  wird in das Chloridgitter unter Bildung von überstöchiometrischem  $FeCl_{2+x}$  eingebaut. Dies geht, falls das überschüssige  $Cl$  nicht Zwischengitterplätze besetzt, mit  $Fe$ -Leerstellen

einher und erklärt damit die hohe Beweglichkeit der Eisenionen in der Eisenchloridschicht. Bei Besetzung der Zwischengitterplätze würden stattdessen die  $Cl$ -Ionen hohe Beweglichkeit besitzen, wie es die Regel für Zwischengitteratome besagt.

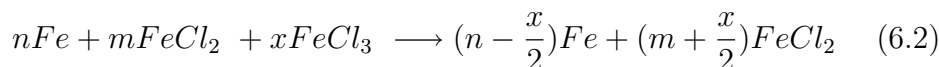
Ebenso ist eine Durchlässigkeit des Belags für Sauerstoff gegeben, obwohl die Beweglichkeit von Sauerstoff in  $Fe_2O_3$  durch Festkörperdiffusion vernachlässigbar ist und die Eisenoxidschicht somit eine gute Barriere darstellt. Bis zu einem kritischen Wert des Verhältnisses von Sauerstoff- zu Chlorpartialdruck ( $p_{O_2} = 10^{-9}$  bar in Abbildung 6.1) liegt das Gleichgewicht der folgenden Reaktion auf der linken Seite



Diese Reaktion bildet also oberhalb dieses Wertes eine Senke für den eintretenden Sauerstoff. Sinkt das Verhältnis unter den kritischen Wert, bleibt  $FeCl_3$  stabil.  $FeCl_2$  hingegen reagiert mit Sauerstoff bis hinunter zu Partialdrücken von  $p_{O_2} = 10^{-22}$  bar, d.h. der verbleibende eindringende Sauerstoff kann mit dem festen  $FeCl_2$  unter Freisetzung von  $Cl$  reagieren. Die erste Reaktion, bei der Eisen auswärts transportiert wird, wäre verantwortlich für die Bildung der äußeren Oxidschicht, die vorhandene Chloride und Sulfate überwächst, während die zweite Reaktion an der inneren Grenzfläche das "saubere" Oxid bildet. Wie oben diskutiert könnte die Eisenoxidbildung bei hinreichend kleinen Sauerstoffpartialdrücken unterdrückt werden und der Abbau des Eisens vollständig über das Verdampfen von  $(FeCl_3)_2$  erfolgen. Insbesondere soll noch einmal betont werden, dass die  $FeCl_2$ -Schicht alleine nicht korrodierend wirkt, sondern erst bei Antransport von weiterem Chlor als Katalysator für die Korrosion wirkt (siehe Heizexperiment ohne Zufuhr von Chlor, 4.2.5).

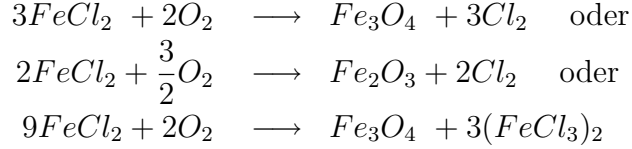
Die beschriebenen Reaktionen sind in Abbildung 6.9 schematisch dargestellt. Die gestrichelten Pfeile stellen den Gasphasentransport dar, die durchgezogenen die chemischen Reaktionen.

#### I. $Fe/FeCl_{2+x}$

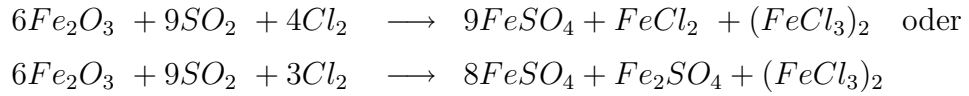




II.  $FeCl_2 / Fe_3O_4 + Fe_2O_3$  :



III.  $Fe_2O_3 / Cl_2 + SO_2$



Im Folgenden soll versucht werden, dieses qualitative Bild halbquantitativ zu überprüfen: Setzt man die mittlere Abzehrung an der Rohrwand mit ca. 2mm/a an, ergibt eine einfache Umrechnung eine Transportstromdichte für Eisen von

$$j_{Fe} = 7.9 \cdot 10^{-10} \frac{mol}{m^2 s} \quad (6.3)$$

Um stationäre Schichtdicken zu erhalten, muss durch jede Grenzfläche diese Eisenstromdichte transportiert werden. Hierfür gibt es drei Möglichkeiten: es kann ein auswärts gerichteter ionischer Transport von  $Fe^{2+}$  oder von  $Fe^{3+}$  stattfinden, es kann ein Gegenstrom von Anionen erfolgen (so dass ein scheinbarer Transport des  $Fe$  durch eine Wanderung der jeweiligen Schicht einwärts erfolgt), oder es kann ein molekularer Transport einer  $Fe$ -Verbindung über die Gasphase stattfinden. Andererseits müssen die jeweiligen Transportpfade so selektiv sein, dass die thermodynamischen Bedingungen (Partialdrücke der gasförmigen Reaktanden) vorliegen, wie sie für die Koexistenz der jeweiligen Phasen an der Grenzfläche vorliegen müssen. Im Folgenden sollen die jeweils nötigen Transportkoeffizienten abgeschätzt werden und auf Plausibilität überprüft werden:

Für den Transport durch die Chloridschicht kann zunächst die Diffusionskonstante für Fe abgeschätzt werden aus dem ersten Fickschen Gesetz:

$$j_{Fe} = -D_{Fe} \frac{\partial c_{Fe}}{\partial x} \quad (6.4)$$

Für den, die Diffusion treibenden Konzentrationsgradienten des Eisens setzen wir als Konzentration innen (am Stahl) die von reinem Eisen:

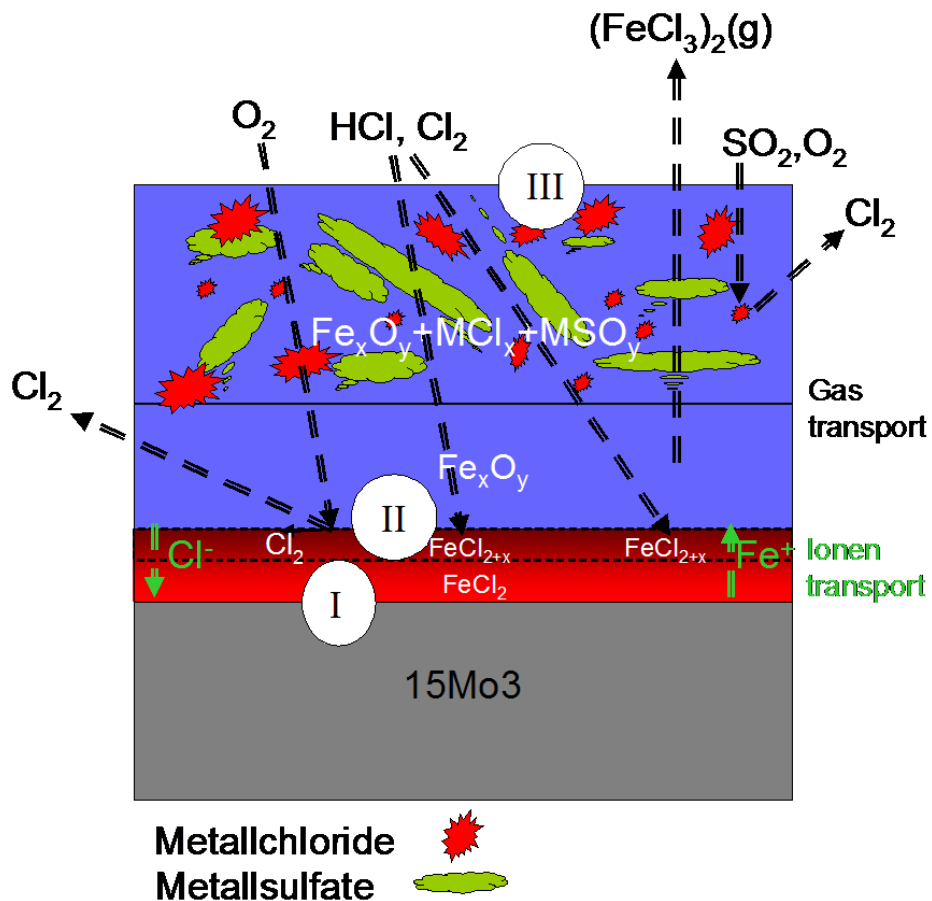


Abbildung 6.9: schematisches Modell der Transportvorgänge und chemischen Reaktionen

$$c_{rein}^{Fe} = 7.9 \frac{g}{cm^3} = 0.14 \frac{mol}{cm^3} \quad (6.5)$$

Beträgt an der Grenzfläche Chlorid - Oxid die Eisenkonzentration die Hälfte dieses Wertes und ist die Dicke der Chloridschicht  $d_{Chlorid}=100\mu m$ , ergibt sich ein Gradient der Konzentration von:

$$\frac{\partial c_{Fe}}{\partial x} \approx \frac{c_{rein}^{Fe} - c_{rein}^{Chlorid}}{d_{Chlorid}} = 7 \frac{mol}{cm^4} \quad (6.6)$$

Hieraus folgt ein Diffusionskoeffizient von

$$D_{Fe} \approx 1.1 \cdot 10^{-10} \frac{cm^2}{s} \quad (6.7)$$

Dieser Wert ist zwar hoch, aber durchaus realistisch für Diffusion in relativ offenen Kristallstrukturen mit einer hohen Defektdichte. Die Kristallstruktur von  $FeCl_2$  besteht aus  $Cl$ -Oktaedern mit zentralem  $Fe$ -Atom, die über Kantenverknüpfungen zu einer Fläche angeordnet sind. Sowohl zwischen den Oktaedern wie auch zwischen den einzelnen Lagen befindet sich viel freies Volumen. Ein ähnlicher Wert des Diffusionskoeffizienten würde sich für die  $Cl^-$ -Diffusion ergeben. Andererseits kann ein Gastransport (von  $HCl$  oder  $Cl_2$ ) durch das Chlorid ausgeschlossen werden, denn dann würde auch Sauerstoff durchtreten, was aber, wie Laborexperimente zeigten, nicht der Fall ist (Sauerstoffzehrende Reaktionen mit  $FeCl_2 / FeCl_3$ , eher notwendiger Ionentransport). Die einwärts gerichtete molekulare Stromdichte für Sauerstoff durch das Oxid kann ebenfalls abgeschätzt werden: Der Diffusionskoeffizient für ideale Gase (als solches soll der Sauerstoff hier behandelt werden) ist

$$D_{id} = \frac{1}{n\sigma} \sqrt{\frac{8RT}{9\pi m_M}} \quad (6.8)$$

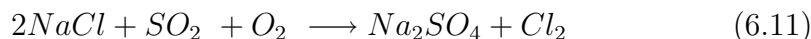
Hierbei ist  $n$  die molare Dichte des gesamten Gases,  $\sigma$  der mittlere Streuquerschnitt (für den die Bindungslänge im Quadrat multipliziert mit  $\pi$  gesetzt werden kann),  $R$  die Gaskonstante,  $T$  die Temperatur und  $m_M$  die molare Masse. Für Sauerstoff ergibt sich bei 700K ein Diffusionskoeffizient von  $D_{O_2} = 3.9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ . Nehmen wir an, dass der Belag keine nennenswerte Oxidsenke bildet, herrscht an der Außenseite des Oxids ein Partialdruck von ca. 0.1 bar, entsprechend einer molaren Dichte von  $c_{O_2} = 4.5 \text{ mol/m}^3$ . Diese Konzentration fällt über der Oxidschichtdicke  $d=1\text{mm}$  auf einen Wert nahe Null, so dass der Konzentrationsgradient

$$\frac{\partial c_{O_2}}{\partial x} \approx 4.5 \cdot 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{m}^4} \quad (6.9)$$

beträgt. Aus dem Fickschen Gesetz folgt damit eine Sauerstoffstromdichte

$$j_{O_2} = 1.8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{s}} \quad (6.10)$$

Dieser Wert muss allerdings noch deutlich reduziert werden, da durch das Oxid nur ein kleiner Teil freies Volumen (bzw. freier Transportquerschnitt) zur Verfügung steht. Hätte das Oxid eine freie (durchgehende) Porosität von 1%, würde sich der Sauerstoffstrom entsprechend um einen Faktor 100 reduzieren, was aber sicher nur eine grobe Abschätzung ist. Der Diffusionskoeffizient für  $FeCl_3$  ist durch die größere Molmasse um einen Faktor  $(32/127)^{0.5} \approx 0.5$  kleiner. Die Stromdichte ist jedoch bedeutend kleiner, da der Konzentrationsgradient über dem Chlorid sicher weit geringer ist als der des Sauerstoffs. Daher sollte die Umwandlung des Chlorids in ein Oxid bevorzugt nahe der Chloridgrenze ablaufen und damit das "saubere" Oxid dominieren. Die oben gegebene Erklärung für den zweischichtigen Aufbau des Oxids kann also nur zutreffen, wenn eine weitere Sauerstoffsinke wirksam ist. Hierfür kommt nach den chemischen Analysen praktisch nur eine Schwefelverbindung in Frage. Tritt gleichzeitig mit dem Sauerstoff auch noch  $SO_2$  durch die Oxidschicht ein, kann dies vorhandene Alkali- und Erdalkalichloride sulfatieren. Hierbei wird Sauerstoff verbraucht:



Alle die beschriebenen Reaktionen verbrauchen allerdings nicht ausreichend Sauerstoff um die kleinen Partialdrücke an der Korrosionsfront zu erklären. Es konnte bisher nicht geklärt werden wie trotz eines hohen Sauerstoffpartialdrucks im Rauchgas und der guten Durchlässigkeit der Beläge Sauerstoffpartialdrücke  $p_{O_2} < 10^{-22}$  bar an der Korrosionsfront stabil existieren können. Die Existenz einer ausgeprägten Eisenchloridschicht in allen untersuchten Fällen ist jedoch ein Indiz dafür, dass der Sauerstoffpartialdruck unter der Oxidschicht kleiner als  $10^{-22}$  bar sein muß, d.h. es muß eine starke Barriere für den Sauerstofftransport existieren. Eine mögliche Sauerstoffsinke wäre ein  $Fe_2O_3$ - $Fe_3O_4$  Mischoxid in der belagszugewandten Seite der Oxidschicht, das als Sauerstoffpuffer fungiert.

Eine weitere denkbare Hypothese ist, dass die Reaktionsraten für die verschiedenen Prozesse sehr verschieden sind. Würde das  $FeCl_3$  sehr viel schneller gebildet als es zu Eisenoxid weiterreagiert, könnte es trotz hinreichendem Sauerstoffdruck eine gewisse Strecke durch Gasdiffusion

überwinden und erst im Außenbereich des Eisenoxids oder außerhalb des Belags reagieren. Die bisherigen Überlegungen stützen sich wesentlich auf Gleichgewichtsthermodynamik und lassen Fragen der Reaktionskinetik weitgehend außer acht. Leider fehlen für die Reaktionskinetik vielfach fundierte Daten, so dass diese Frage ungeklärt bleibt.

Als letzter Punkt wäre noch die Auflösung des Oxids an seiner Außenseite zu erklären. Hier wäre denkbar (und von den oben erläuterten thermodynamischen Rechnungen gestützt), dass durch Reaktion des  $Fe_2O_3$  mit  $Cl_2$  bei Anwesenheit von  $SO_2$  wieder gasförmiges  $(FeCl_3)_2$  entsteht und abtransportiert wird.



## Kapitel 7

# Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Sonde entwickelt und betrieben, mit der es einerseits möglich war, eine zuverlässige online Überwachung der aktuellen Korrosionsvorgänge mittels potentiostatischer Messungen durchzuführen, andererseits konnten auch Proben aus den in der Anlage eingesetzten Stählen auf der Sonde montiert und nach dem Ausbau der Sonde im Labor mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) und energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) strukturell und chemisch untersucht werden. Aufgrund der Flexibilität im Ein- und Ausbau der Sonde war es möglich, in verschiedenen zeitlichen Abständen eine Vielzahl von Proben zu entnehmen, um statistisch belastbare Ergebnisse zu erhalten. Zur Erarbeitung eines Modells über die Prozesse an der Korrosionsfront zwischen Stahl und Belag wurden sowohl die elektrochemischen Messungen als auch die Ergebnisse aus der Analyse der Beläge auf den Sondenringen herangezogen. Ergänzend wurden zur Überprüfung des Modells thermodynamische Rechnungen mit dem Programmpaket FactSage durchgeführt.

Da die Temperatur eine wesentliche Einflussgröße bei Korrosionsvorgängen ist, wurde auch die Oberflächentemperatur der Sonde erfasst. Auf diese Weise konnte mit der Sonde der jeweils aktuelle Korrosionsangriff unter gleichen Bedingungen wie auf den Überhitzern gemessen, aber auch langfristig die Belagsbildung unter Anlagenbedingungen untersucht werden. Der Vergleich von EDX Analysen des Korrosionsprodukts auf Sondenringen und Überhitzerrohren ergab eine Analogie im Aufbau und der chemischen Zusammensetzung

der Schichtstrukturen, so dass eine Übertragbarkeit der Sondenmessungen auf die Überhitzerrohre gegeben war. Zusätzlich wurden aus allen Zügen der Anlage Beläge entnommen und analysiert, da die chemische Zusammensetzung der aus dem Rauchgas abgeschiedenen Beläge und die Reaktionskinetik innerhalb der Beläge von großer Bedeutung für ein grundlegendes Verständnis des Korrosionsgeschehens ist.

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen zeigten, dass sich nach ca. 10 Tagen auf den Überhitzern und den Sondenringen eine stationäre Schichtstruktur von Eisenchlorid ganz innen am Stahl mit einer darüberliegenden zweigeteilten Eisenoxidschicht ausbildet. In einigen Sonderfällen ergab sich eine zusätzliche Eisensulfidschicht zwischen Eisenchlorid und Eisenoxid. Bedingt durch den Aufbau der Sonde war es möglich, Proben während des Anlagenbetriebs in beliebigen Zeitabständen zu entnehmen. Dadurch konnte der zeitliche Ablauf des Belagsaufbaus detailliert erfasst werden. Dabei stellte sich heraus, dass die einzelnen Schichten nach unterschiedlich langer Dauer von 200h bzw 600h eine konstante Schichtdicke erreichen. Der Materialabtrag geht jedoch kontinuierlich weiter. Das wird dadurch erklärt, dass für die einzelnen Schichten sowohl eine Bildungsreaktion als auch ein Auflösungsprozess unter den gegebenen Bedingungen existiert. Das entwickelte Modell kann sowohl die Eisenauflösung am Stahl wie auch die Entstehungs- bzw. Auflösungsprozesse an den einzelnen Grenzschichten erklären.

Da die Korrosionsvorgänge auf den Überhitzern durch ein komplexes Zusammenspiel verschiedener Parameter bestimmt sind, wurde die Sonde so konstruiert, dass es möglich war, lokal einzelne Parameter zu variieren, um deren Auswirkungen auf die Korrosion getrennt voneinander untersuchen zu können. So wurden die Auswirkungen von Temperaturänderungen und Variationen von Rauchgasgeschwindigkeit und -zusammensetzung auf die Korrosion untersucht.

Durch gleichzeitigen Einsatz von zwei parallel in die Anlage eingebauten Sonden wurde eindeutig ein reproduzierbarer Zusammenhang des Korrosionssignals mit Veränderungen im Rauchgas festgestellt. Dieser Versuch zeigte darüberhinaus eine Korrelation zwischen Strömungsgeschwindigkeit und Korrosionsrate. Messungen mit zwei übereinander angeordneten elektroche-



mischen Sonden ergaben ein niedrigeres Signal der oberen etwas abgeschatteten Sonde. Dieser Effekt kann durch eine höhere Partikelfracht pro Zeit und Fläche auf der unteren Sonde erklärt werden, wodurch die Menge freigesetzten Chlors erhöht und damit die Korrosion beschleunigt wird.

Der Einfluß der Wandtemperatur der Wärmetauscher auf die Korrosion, wurde anhand von Temperaturvariationen auf den Sondenringen untersucht. Aus den Messungen der Temperaturabhängigkeit des Korrosionsleitwerts im Bereich von  $610K < T < 750K$  ergaben sich keine sprunghaften Änderungen des Leitwerts, was beim Auftreten flüssiger Phasen erwartet wird. Das Temperaturverhalten des Korrosionsleitwerts entspricht typischerweise einem thermisch aktivierten diffusionskontrollierten Prozess. Auch aus kalometrischen und chemischen Analysen von Korrosionsprodukt und Belag ergaben sich keinerlei Hinweise auf Schmelzen. Dieses Ergebnis wird untermauert durch thermodynamische Rechnungen.

Die Frage der für die Korrosion relevanten Chlorverbindungen konnte durch gezielte Variation der Rauchgaszusammensetzung weitgehend geklärt werden. Zum einen wurde durch Schwefelzugabe das Schwefel zu Chlor Verhältnis geändert und somit die Sulfatierung im Rauchgas verstärkt. Die Messungen zeigten während der Schwefelzugabe eine leicht erhöhte Korrosion. Dies wird durch eine erhöhte *Cl*-Freisetzung durch Sulfatierung von Chloriden erklärt, möglicherweise verstärkt durch eine Erhöhung des Sauerstoffgradienten in der Oxidschicht. Zur statistischen Absicherung dieses Ergebnisses sind aber noch zusätzliche Versuche notwendig.

Ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Menge an abgelagerten Chloridpartikeln und der Korrosionsrate ergab sich aber aus Messungen bei denen durch gezielte Aerosoleindüsung die Chloridkonzentration auf den Sondenringen lokal stark erhöht wurde. Hier zeigte sich mit der Erhöhung der Chloridkonzentration ein verstärkter Korrosionsangriff. Durch diese Versuche wurde die Vermutung bestätigt, dass die für die Korrosion auf den Überhitzern relevante Chlorquelle durch Sulfatierung von Chloridpartikeln freigesetztes Chlor ist. Das ist in Übereinstimmung mit den Befunden aus anderen Anlagen, wo sich auf der angeströmten Seite der Überhitzer eine höhere Korrosion ergab und läßt sich nur durch die stärkere Anlagerung von Chloridpartikeln auf der

Anströmseite, nicht aber durch den Angriff von gasförmigem Chlor erklären, da der Chlorpartialdruck im Rauchgas auf An- und Abströmseite gleich ist.

Zur Gegenprobe wurde auch die Entwicklung des Korrosionsangriffs ohne Chlornachlieferung untersucht. Es zeigte sich, dass ohne Chlorzufuhr die Korrosion nahezu zum Erliegen kommt. Dieser Befund ergibt sich aus dem Nachheizexperiment, bei dem nach wenigen Tagen ein starker Abfall des Korrosionssignals gemessen wurde. Der Korrosionsprozess stoppt, da der Fe-Transport, wie im Modell beschrieben durch die Chloridschicht aufgrund der nichtstöchiometrischen Zusammensetzung der  $FeCl_2$ -Schicht und der Abtransport über gasförmiges  $FeCl_3$  stattfindet. Ohne Cl-Nachlieferung sind beide Prozesse nicht möglich. Die Eisenchloridschicht fungiert also nur als Katalysator für den Korrosionsvorgang. Es gibt keinen autokatalytischen Prozess an der Korrosionsfront.

Aus den durchgeführten Versuchen und Analysen konnte ein schlüssiges Modell der Korrosionsvorgänge auf den Stahloberflächen der Überhitzerrohre entwickelt werden. Dieses Modell ist in der Lage, die beobachtete Schichtbildung und deren Veränderungen unter verschiedensten Bedingungen zu erklären. Auch Sonderfälle wie die Eisensulfidschicht können dadurch erklärt werden. Der Materialabtrag wird in diesem Modell durch Festkörperdiffusion von Eisen durch alle Schichten hindurch erklärt. Die Diffusionskoeffizienten, die sich daraus für die gemessenen Korrosionsraten ergeben, sind vereinbar mit vergleichbaren Werten, die in der Literatur angegeben werden.

Einige der das Modell stützenden Langzeitversuche konnten jedoch im Laufe der Arbeit noch nicht endgültig statistisch abgesichert werden. So wäre es wünschenswert, sowohl das Aerosolexperiment wie auch das Nachheizexperiment mehrfach zu wiederholen. Ersteres würde gesicherte Aussagen über die Wirkung eines erhöhten Chloridangebots erlauben, letzteres wäre nötig, um die Entwicklung des Schichtaufbaus über einen längeren Zeitraum bei gleich bleibender Temperatur nach Beendigung der  $Cl_2$  und  $SO_2$  Zufuhr zu erfassen. Dabei sollte das Aerosolexperiment mit Eindüsung unterschiedlicher Chloride wiederholt werden um die möglicherweise spezielle Rolle des  $CaCl_2$  zu untersuchen. Dazu könnten auch Versuche mit zugesetztem gasförmigem Chlor ( $HCl$ ,  $Cl_2$ ) unter den realen Bedingungen am Überhitzer gemacht

werden.

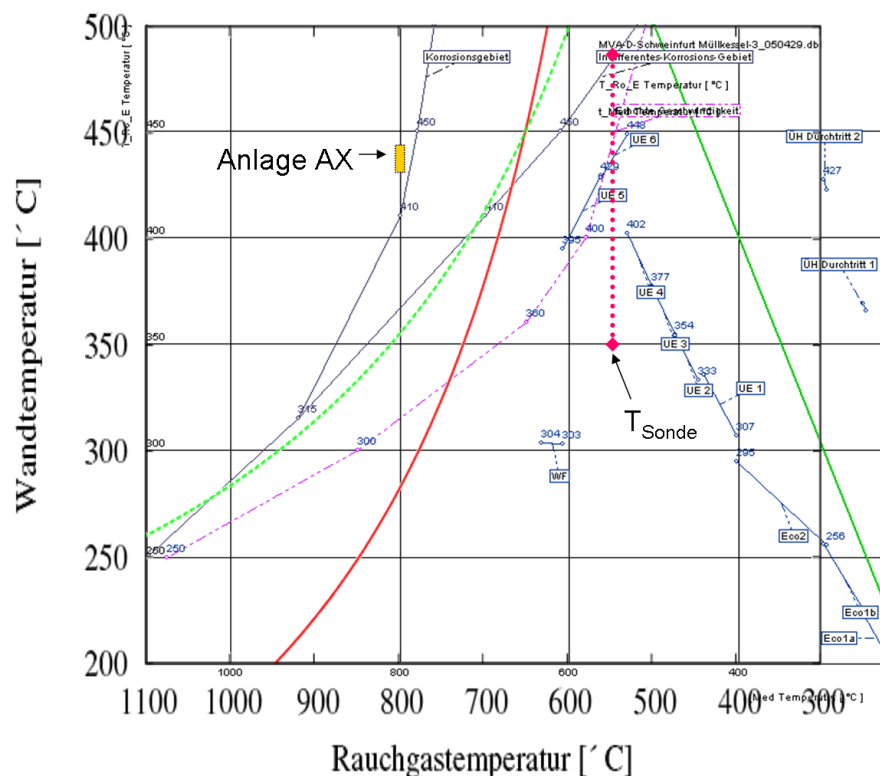


Abbildung 7.1: Korrosionsdiagramm nach [28] (‘Flingernsches Korrosionsdiagramm’) mit Erweiterung nach [42] für das GKS, rote und grüne Kurven sind aus Sondenmessungen (siehe Text), die aus den Vergleichsanlagen ermittelten Werte sind ebenfalls eingetragen

Die Messungen zur Temperaturabhängigkeit der Korrosionsrate wurden in Abhängigkeit der Rohrwandtemperatur durchgeführt. Daneben wäre es sehr nützlich, den Einfluss von Abgastemperatur und Position in einer Anlage (1.,2.,3.,4. Zug) auf die Korrosion zu studieren. Ebenfalls hochinteressant wären Messungen an weiteren Anlagen, um die generelle Übertragbarkeit der bisher gefundenen Ergebnisse abzusichern. Frühere Messungen ergaben ein so genanntes Korrosionsdiagramm (Abbildung 7.1, [28]), in welchem Linien konstanter Korrosionsrate für unterschiedliche Rohrwand- und Abgastempe-

ratur eingetragen sind. Unsere Messungen lassen sich hier einfügen (rote und grüne Kurve in Abbildung 7.1), wenn man für die Abhängigkeit der Korrosionsrate von beiden Temperaturen jeweils einen thermisch aktivierten Prozess annimmt:

$$C = C_0(\exp(-E_1 \frac{1}{RT_W} - \frac{1}{RT_{W_0}})) \cdot \exp(-E_2 \frac{1}{RT_R} - \frac{1}{RT_{R_0}}) \quad (7.1)$$

Für die Aktivierungsenergie  $E_1$ , die die Abhängigkeit von der Rohrwandtemperatur erfasst, kann unser gemessener Wert von 36kJ/mol benutzt werden. Die rote Kurve ergibt sich für eine Aktivierungsenergie  $E_2=100\text{kJ}$  [4], ist aber in relativ schlechter Übereinstimmung mit den Messungen, während ein Wert von  $E_2=40\text{kJ/mol}$  hervorragend auf die Messungen passt.

# Literaturverzeichnis

- [1] D.C.Agarwal, J.Klöwer, G.K.Grossmann, Alloy 45TM in waste incineration applications,paper No.155
- [2] C.W. Bale, P. Chartrand, S.A. Degterov, et al., FactSage Thermochemical Software and Databases, Calphad, Vol. 26, No. 2, pp. 189-228, 2002; Published by Elsevier Science Ltd
- [3] M.Born, P.Seifert, Untersuchungen zur chlorinduzierten Korrosion an Heizflächen von Feuerungsanlagen,**VGB**
- [4] Bossmann; Singheiser: Hochtemperaturkorrosion von Wärmetauschern in MVA. 1995
- [5] Brown, M. H., W. B. DeLong und J. R. Auld (1947): Corrosion by chlorine and by hydrogen chloride at high temperatures. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 39: 839-844.
- [6] Crawford, J. H.; Slifkin, L.M.: Point Defects in Solids, Vol.1, General and Ionic Crystals. In: New York, London: Plenum Press, 1972
- [7] P. Crimmann, D. Bendix, J. Metschke, M. Faulstich: Schichtentwicklung mittels Korrosionssonden. In: Energieerzeugungsanlagen, 2006
- [8] T. DeHoff, Thermodynamics in Materials Science, McGraw-Hill, New York 1993
- [9] Depentori, F.: Untersuchung der Korrosion von Reinaluminium und V2A-Edelstahl durch elektrochemisches Rauschen, Bachelorarbeit Universität Augsburg, Oktober 2006

- [10] (EU12) Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung - Chemische Charakterisierung von Verbrennungsgasen in Bezug auf Korrosionsvorgänge, Forschungskennzahl: UGV08030603127
- [11] (EU13) Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung - Untersuchung der Partikelphase im Rauchgas, Forschungskennzahl: UGV08030604128
- [12] (EU16) Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung - Charakterisierung und Analyse der Beläge und des Korrosionsangriffs in MVA, Forschungskennzahl: UGV08030101130
- [13] (EU19) Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung - Entwicklung und Betrieb einer online Korrosionssonde, Forschungskennzahl: UGV08030603131
- [14] Fielder, W. L., C. A. Stearns und F. J. Kohl (1984): Reactions of NaCl with gaseous SO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. Journal of the Electrochemical Society 131: 2414-2417.
- [15] P.J.Gellings, Korrosion und Korrosionsschutz von Metallen, deutsche Ausgabe Prof. Dr.-Ing. Karl-Helmut Trostmann, Carl Hanser Verlag München Wien
- [16] C. H. Hamann, Wolf Vielstich, Elektrochemie, 3. Auflage, WILEY-VCH
- [17] F. Haider, Thermodynamics and Transport, Vorlesungsskript
- [18] Haider F., Horn S., Waldmann B.; Chemische Wechselwirkungen von Belägen und Korrosionsgrenzschichten; VDI-Wissensforum, Hannover 2005
- [19] Harpeng, J. ; R. Warnecke: Analyse von Belägen für verfahrenstechnische und konstruktive Aussagen . In: VDI Wissensforum Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen. Seminar Nr. 430506, Würzburg, 25./26.04.2006.: 2006

- [20] Herzog, Th., Metschke, J. Korrosionsbeständigkeit von Schweißplattierungen (Alloy 625) mit unterschiedlichen Eisenaufmischungen - Schott-Verdampferrohre nach 35.000 Betriebsstunden; Symposium der Uhlig Rohrbogen GmbH, Goslar (<http://www.chemin.de/teile/basis.php?lang=de&wasanzeigen=vo&welche=21>)
- [21] Horn S., Warnecke R.; Beeinflusst Kohlenstoff in den Belägen die Korrosion; VDI-Wissensforum; Seminar 430506; 2004 Göttingen
- [22] James H. Crawford, Lawrence M. Slifkin; Point Defects in Solids I, Plenum Press New York, London 1972
- [23] Kattner. U., Thermodynamic Modeling of Multicomponent Phase Equilibria. In: JOM, 49(12)(1997),pp.14-19
- [24] Denny A. Jones, Principles And Prevention Of Corrosion, second edition, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ 07458
- [25] Kautz, K. und J. Tichatschke : Zusammenhänge zwischen Rauchgasverhältnissen, Kesselbelastung und Korrosionen in einer kommunalen Müllverbrennungsanlage. In: VGB Kraftwerkstechnik 52(3): 249-263, 1972
- [26] Kautz, K.; Warnecke, R.: Belagkennwerte in Müllverbrennungsanlagen; Teil 4: Bisherige Erfahrungen zur Bildung von korrosions- und verschmutzungsgefährdenden chemischen Komponenten im Feuerraum und ihren Umwandlungen im Rauchgasweg sowie ihre Auswirkungen auf Korrosionsraten an Überhitzern. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen beim Einsatz Heizwert- und Schadstoffreicher Fraktionen; Seminar am 14.-15. Juni 2005 in Hannover. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2005
- [27] P. Kofstad: High Temperature Corrosion. In: Elsevier Applied Science Publishers. London, 1988
- [28] Kümmel, J. : Dampfkessel in Hausmüll- bzw. Restmüll-Verbrennungsanlagen. In: Feuerungs-, Verbrennungs-, Vergasungs-

- techniken, Düsseldorf, 21.-22.2.1994. Düsseldorf: VDI Bildungswerk, 1994
- [29] F. Mansfeld, H. Xiao: . In: J- Electrochem. Soc. 140 (1993) 2205, 1993
- [30] Matsuda, H., S. Ozawa, K. Naruse, K. Ito, Y. Kojima und T. Yanase (2005): Kinetics of HCl emission from inorganic chlorides in simulated municipal wastes incineration conditions. Chemical Engineering Science 60: 545-552.
- [31] D. Schettler, J. Kowalczyk, K.Hübner, K.Görner: . In: VGB-Kongress: Kraftwerke 2000, 10.-12. Oktober 2000 in Düsseldorf. Düsseldorf: 2000
- [32] Schettler, D.;Görner, K. : Quantitative Online-Erfassung der Korrosion von Kesselrohrwerkstoffen in fossil befeuerten Betriebsdampferzeuger unter Extrembedingungen. Essen: 2004
- [33] Schlosser, M.: Aufbau eines Praktikumsversuchs: Das Phasendiagramm PbBi. In: Zulassungsarbeit im Rahmen des 1. Staatsexamens für das Lehramt an Gymnasien. Augsburg: 1998
- [34] C. Schroer, J. Konys, : Abgasseitige Hochtemperaturkorrosion in Müllverbrennungsanlagen. In: Wissenschaftliche Berichte des FZ Karlsruhe, FZKA 6695. Karlsruhe
- [35] Schütze (ed.): Corrosion and Environmental Degradation. In: Vol. I, Materials Science and Technology. Weinheim: Wiley-VCH, 2000
- [36] [www.giselmuet.de/einer\\_allein\\_ist\\_schult.htm](http://www.giselmuet.de/einer_allein_ist_schult.htm)
- [37] Spiegel, M.: Salzschnmelzen-Korrosion an Überhitzern und Verdampfern. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen beim Einsatz Heizwert- und Schadstoffreicher Fraktionen; Seminar am 23.-24. Juni 2003 in Göttingen. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2
- [38] Spiegel, W.; Herzog, T.; Jordan, R.; Magel, G.; Müller, W.; Schmidl, W.: Korrosion durch Einsatz von Biomasse- und Ersatzbrennstoffen: Bedarf für belagsgestützte Korrosionskenngrößen. In: Thomé-Kozmiensky, K.J.



- und Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall. Band 2. Neuruppin: TK Verlag
- [39] Vaughan, D. A., H. H. Krause, W. K. Boyd (1978): Chloride corrosion and its inhibition in refuse firing. Ash Deposits and Corrosion Due to Impurities in Combustion Gas. R. W. Bryers (Hrsg), S. 473-493. New York, Hemisphere Publishing Corporation.
- [40] VGB-Forschungsprojekt 184 - Komet 650
- [41] Warnecke, R: Neue Ansätze zum Verständnis der Abgasseitigen belagin-  
duzierten Korrosion bei unterschiedlichen physikalischen Bedingungen.  
In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): Beläge und Korrosion in Großfeuerungs-  
anlagen beim Einsatz Heizwert- und Schadstoffreicher Fraktionen ? Se-  
minar am 23.-24. Juni 2003 in Göttingen. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2003
- [42] Warnecke, R. : Einfluss von Strömung und chemischen Reaktio-  
nen im Abgasseitigen Belag auf Korrosion an Überhitzer-Rohren in  
Müllverbrennungs-anlagen. In: VGB PowerTech 9(4): 52-59.



# Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. S. Horn bedanken, der mir die Promotion an seinem Lehrstuhl ermöglichte. Die zahlreichen Diskussionen, für die er trotz seines engen Terminkalenders immer Zeit fand, haben mein Wissen stark erweitert und waren ein wesentlicher Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit.

Ebenso danke ich Herrn Prof. Haider für die Erstellung des Zweitgutachtens. Darüberhinaus ist es seinen umfassenden Programmierkenntnissen zu verdanken, dass die Datenerfassung, -auswertung und -übertragung mittlerweile weitgehend automatisiert ist. Er war ein wichtiger Diskussionspartner, der immer ein offenes Ohr für Fragen und Probleme hatte. Aus unseren Diskussionen habe ich viel gelernt.

Herrn Dr. Ing. R. Warnecke gilt mein spezieller Dank, weil er nicht nur die Messungen am GKS ermöglicht hat, sondern auch diese Arbeit in zahlreichen Diskussionen durch seine weitreichenden Erfahrungen im Bezug auf die Korrosionsproblematik in MVA um wichtige Aspekte und Fragestellungen erweitert hat.

Bei Herrn B. Stöcker möchte ich mich für die kreativen Lösungen so mancher konstruktiver Probleme bei der Sondenentwicklung bedanken, die sich aus dem Einsatz der Sonde unter den extremen Umgebungsbedingungen in einer MVA ergaben.

Herr A. Spörhase hat mir durch sein großes technisches Fachwissen bei der Entwicklung und Konstruktion der Sonde sehr weitergeholfen. Darüberhinaus danke ich ihm für die professionelle Erstellung der CAD Zeichnungen.

Bedanken möchte ich mich auch bei den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt, für die präzise Fertigung der Sonde. Außerdem für die Hilfe durch den spontanen Einsatz bei Notfällen.

Dem gesamten Lehrstuhl EP11 möchte ich danken für die angenehme Atmosphäre, in der die Arbeit sehr viel Spaß gemacht hat. Besonders erwähnen möchte ich die große Hilfsbereitschaft Aller bei sämtlichen Problemen, die

sich vor allem zu Beginn der Arbeit durch mangelnde Erfahrung mit Geräten und auch Verwaltungsvorgängen (danke Jutta!) ergaben. Frau S. Denzer verdanke ich u.a. einen Großteil meines Wissens über den Umgang mit dem REM. Ein Dank auch an D. Trojak, die zahlreiche Proben zuverlässig und gekonnt für mich präparierte.

Beim Bayerischen Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz und der EU möchte ich mich für die Finanzierung bedanken, da diese Arbeit eines im Rahmen der EU-Strukturförderung für regionale Entwicklung (EFRE) finanzierten Projekts entstanden ist. Dieses Projekt bestand aus fünf Teilprojekten, von denen jedes inhaltlich zum Verständnis der Zusammenhänge des Korrosionsgeschehens in MVA einen Beitrag geleistet hat. Aus diesem Grund möchte ich mich bei den Projektpartnern für die fruchtbare und sehr angenehme freundschaftliche Zusammenarbeit bedanken. Meiner Schwester Julia gilt mein ganz besonderer Dank, da ohne ihren Einsatz bei der Betreuung meiner Tochter und die geduldige Unterstützung die Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Meiner Tochter Hannah möchte ich danken für die Geduld, die sie mit mir hatte und die große Selbständigkeit und Zuverlässigkeit, die sie bewies, wenn es nötig war.

# Lebenslauf

## **persönliche Daten**

Name: Barbara Waldmann  
Geburtsdatum: 8.9.1972  
Geburtsort: Augsburg

## **Schulbildung**

1979-1983: Eichendorff Grundschule, Augsburg  
1983-1992: Maria-Ward-Gymnasium, Augsburg

## **Studium**

1992-1996: Studium für das Lehramt an Gymnasien in den  
Fächern Mathematik und Physik  
1996-2003: Diplomstudium Physik  
1998-1999: Diplomarbeit am Lehrstuhl für experimentelle  
Plasmaphysik  
1999-2002: Erziehungsurlaub  
2002-2003: Fortsetzung der Diplomarbeit  
2003: Diplom

## **Beruf**

2003-2007: wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für  
Experimentalphysik II, Universität Augsburg